LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXVI. VOL. XXVI. — 1896.

PARTE I.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVI.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 15 febbraio 1896)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 22 marzo 1895)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 6 aprile 1896)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 16 maggio 1896)

FASCICOLO V. e VI.

(pubblicato il 28 giugno 1896)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sopra alcuni costituenti dell'ortica [1];

nota di E. GIUSTINIANI.

(Giunta il 1 settembre 1895).

In un lavoro pubblicato nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei [2] e negli Archives italiennes de Biologie [3] i dottori D. Lo Monaco e R. Oddi riferiscono sopra alcune esperienze preliminari fatte allo scopo di stabilire quale fosse precipuamente l'azione fisiologica dell'ortica cui parecchi autori attribuirono fino da tempi antichissimi parecchie proprietà terapeutiche e di studiare inoltre a quale dei costituenti debbano riferirsi le virtù medicamentose constatate in questa pianta specialmente da Ginestet, Fonssagrives e più recentemente da Rhote. Si trattava specialmente di confermare l' azione energicamente emostatica che quest' ultimo autore aveva constatato, usando il prodotto della macerazione dell' ortica secca e polverata in alcool a 60^0 e che il Fonssagrives attribuisce pure al succo della pianta fresca, raccomandandolo come emostatico sicuro, tanto per uso esterno, quanto internamente contro l'emottisi.

Gli autori usarono a tale scopo l'estratto acquoso di ortica preparato facendo bollire varie ore con acqua la pianta completa e secca, filtrando e portando a concentrazione il liquido fino a che 1 cc. di questo, iniettato sotto la cute di una rana di 15 a 20 gr.,

[1] Lavoro comunicato al IV Congresso di Chimica e farmacia. Settembre 1894.
[2] 1892, vol. I, fasc. 8°.
[3] T. XVII, p. 445.

ne determinava la morte. Di tale estratto studiarono l'azione generale sulle rane e sui mammiferi, ma principalmente ne esaminarono l'azione sui vasi sanguigni osservandone l'effetto sulla circolazione artificiale praticata in organi isolati. Poterono così stabilire che l'estratto di ortica presenta un'azione vaso-constrittrice energica, tanto da rendersi manifesta anche avendo precedentemente sottoposto i vasi all'azione dilatatrice dell'antipirina, ciò che verrebbe pienamente a confermare l'azione emostatica della pianta.

Volendo però gli autori intraprendere delle ricerche fisiologiche più esatte e nello stesso tempo volendo riconoscere a quale principio contenuto nella pianta si debba attribuire tale azione emostatica, affermarono di aver potuto isolare (senza però accennare al metodo seguito) una sostanza cristallina, azotata a cui attribuirono le proprietà di un alcaloide.

Tale sostanza presenterebbe i seguenti caratteri: *solubile in acqua, in alcool diluito e negli acidi, insolubile in alcool assoluto, etere, etere di petrolio, etere acetico e cloroformio: la soluzione acquosa è leggermente alcalina, precipita con cloruro di platino, di oro e di mercurio, mentre non dà alcun precipitato con joduro potassico jodurato, cloruro ferrico e col tannino.*

Il complesso di proprietà di tale sostanza, specialmente la sua insolubilità nei migliori solventi degli alcaloidi naturali e la reazione negativa con joduro potassico jodurato che è uno dei reattivi più generali e più sensibili di questa classe di composti, ne rendevano interessante lo studio, dato che fosse possibile isolarla facilmente dalla pianta.

Quantunque le ricerche che ho finora istituite sieno incomplete e richiedano un maggior numero di osservazioni per esser confermate, pure credo opportuno di riferirne brevemente in questa nota.

I citati autori usarono per le loro esperienze le specie di ortica più comuni, cioè l'*u. urens*, l'*u. dioica* e l'*u. atrovirens* spesso mescolate, affermando di non aver riscontrate notevoli differenze nell'azione fisiologica delle tre specie: in ogni modo le loro ricerche si riferiscono alla pianta precedentemente disseccata.

Io ebbi occasione di sperimentare soltanto sopra le prime due specie e posso pure affermare che non mi fu dato in queste prime ricerche constatare nei risultati differenze degne di nota.

Volli soltanto verificare, se usando la pianta fresca, si avevano o meno gli stessi risultati e ciò specialmente in vista del fatto che la pianta perde col disseccamento la proprietà orticante caratteristica sulla pelle.

A questo proposito ricorderò che si conoscono ricerche antecedenti sull'ortica fresca, specialmente tendenti a stabilire la natura della sostanza che produce sulla pelle l'azione irritante,

Saladin, fra gli altri, credette potere affermare che gli otricoli dell'epidermide contengono *bicarbonato ammonico* e nel succo della pianta riscontrò *nitrato potassico* e *nitrato ammonico.*

Il Bollig distillando il succo ne ottenne del *carbonato ammonico.* Gorup-Besanez invece vi riscontrò *acido formico.* Nessuno però di tali autori accenna a presenza di alcaloidi.

Onde raccogliere un maggior numero di fatti io volli ripetere le ricerche in stagioni diverse, cioè prima e dopo la fioritura della pianta e riferisco ora separatamente i risultati ottenuti.

Febbraio 1894 — Ortica fresca.

Da circa 5 Kg. di ortica dioica fresca venne estratto il succo contundendo la pianta intera e sottoponendola poi a pressione mediante un torchio. Il succo è torbido, verde cupo, ha reazione acida.

Volendo anzitutto ricercarvi la presenza di acidi volatili venne concentrato per distillazione in storta di vetro scaldata a bagno di sabbia.

Al principio della distillazione si osserva uno sviluppo di vapori giallo-rossastri, acidissimi, che facilmente si caratterizzano per vapori nitrosi, mentre distilla un liquido giallo, molto acido e di cui una goccia diluita anche in molta acqua dà intensissima la reaziono di Griess.

L'acido nitroso così caratterizzato non si trova originariamente nel succo ma si produce nella distillazione probabilmente per l'azione dell'acido formico sopra i nitrati contenuti nel succo stesso. È nota infatti l'azione riducente dell'acido formico sopra i nitrati e basta scaldare acido formico con soluzione di nitrato potassico in tubo d'assaggio, condensare i prodotti sopra una bacchetta di vetro e saggiare col metodo di Griess per avere abbondantemente la reazione.

Col procedere nella distillazione del succo l'acidità diminuisce gradatamente ed il liquido passa meno colorato, finalmente si hanno frazioni neutre ed in ultimo distilla un liquido quasi incoloro e nettamente alcalino.

In queste ultime frazioni si riscontra facilmente la presenza di ammoniaca.

La pianta da cui venne ricavato il succo, si fa bollire due volte con acqua, si preme, si filtra ed i liquidi, riuniti al succo concentrato rimasto nella storta si evaporano a b. m. a consistenza di estratto molle: ripreso il prodotto con acqua tiepida, si filtra per separare una certa quantità di clorofilla che rimane insolubile. Il liquido ancora molto colorato si precipita con acetato neutro di piombo, avendo cura di chiarificarlo prima a caldo con albume di uovo, riuscendo altrimenti difficile separare il precipitato.

Si filtra di nuovo lavando per decantazione la parte insolubile ed il filtrato si tratta con acetato di piombo basico che dà luogo ad un precipitato più copioso, giallo-chiaro, fioccoso, amorfo, solubile in eccesso di reattivo. Volendo ricercare in quest'ultimo la presenza eventuale di glucosidi, si raccoglie e dopo parecchi lavaggi si spiomba con idrogeno solforato. Il liquido però separato dal solfuro di piombo, riduce già fortemente il liquido di Fehling, dimostrando che, anche supposta la presenza di un glucoside, questo erasi precedentemente sdoppiato.

Volendo ora procedere alla ricerca di alcaloidi, il liquido proveniente dall'ultimo trattamento con acetato basico di piombo si precipita con H_2S per eliminare l'eccesso di questo sale e, separato il solfuro di piombo, si evapora a b. m. Si ha così un residuo (A) molto colorato, di cui una porzione si riprende con alcool a 92° caldo: resta così insolubile una polvere cristallina biancastra, costituita in gran parte di sali minerali; analizzata col metodo sistematico vi si riscontrano:

Solfato di calcio, nitrato potassico e ammonico, tracce di magnesio e sodio.

Tanto la soluzione alcoolica, quanto la soluzione acquosa del residuo (dopo separato il solfato di calcio), trattate coi principali reattivi degli alcaloidi danno reazioni molto incerte, tanto da autorizzare ad escluderne la presenza, vista la grande sensibilità di tali reagenti.

Tuttavia volendo più sicuramente verificare o meno la presenza di *un alcaloide solubile in alcool diluito*, menzionato dai citati autori, un'altra porzione del residuo (A) impastata con calce spenta fino ad avere una massa facilmente polverizzabile, viene ripetutamente estratta a ricadere con alcool a 60°. Dalla soluzione alcoolica concentrata si elimina la calce con corrente di anidride carbonica, si filtra ed il liquido si evapora a b. m. Si ottiene così un residuo cristallino, deliquescente all' aria e che si mostra in gran parte costituito di *acetato ammonico.*

Febbraio 1894 — Ortica secca.

2 Kgr. di ortica dioica seccata all'aria si tengono per varie ore in macerazione con un peso doppio di acqua distillata. Separato il liquido, si preme ripetutamente la pianta ed il prodotto si concentra per distillazione, sottoponendolo in seguito allo stesso trattamento sopra riferito. In questo caso però il distillato ha reazione acida debole, non si osserva sviluppo di vapori nitrosi e la reazione di Griess riesce appena sensibile.

Dopo il trattamento con acetato neutro di piombo, si ha con acetato basico un precipitato giallastro che si raccoglie e si spiomba dopo ripetuti lavaggi per decantazione.

Il liquido separato dal solfuro di piombo, riduce appena il liquido di Fehling all'ebollizione: la riduzione è invece forte, dopo riscaldamento con qualche goccia di acido solforico diluito.

Concentrato a b. m. fino a consistenza sciropposa e ripreso con alcool concentrato, rimane insolubile una sostanza amorfa, giallastra, che in soluzione acquosa presenta i caratteri di un *glucoside.* Però la piccola quantità di prodotto ricavato e la difficoltà di purificarlo perchè si sdoppia con grande facilità, non mi permisero di poterlo analizzare. Cogli acidi minerali diluiti specialmente a caldo si osserva formazione di un prodotto volatile, di odore caratteristico, intenso e disgustoso: questo prodotto aromatico si forma con grando facilità anche scaldando direttamente l'estratto di ortica con un acido minerale diluito; l'estratto di ortica fresca si comporta pure ugualmente. Operando in apparecchio a distillazione passa un liquido acido avente lo stesso odore: dà un sale di piombo bianco di cui tentai l'analisi, ma da tre determinazioni

eseguite ebbi valori assai discordanti, ciò che dimostra trattarsi probabilmente di una mescolanza di acidi volatili prodottasi per sdoppiamento del glucoside.

Per la ricerca di alcaloidi seguii lo stesso metodo sopra descritto e con egual risultato.

Soltanto avendo osservato che il liquido precipitava abbondantemente per aggiunta di acido tartarico, raccolsi il precipitato cristallino che però riconobbi costituito di una mescolanza di tartrato *potassico* e *ammonico*.

Giugno 1894.

Sottoponendo a distillazione il succo dell' ortica dioica fresca raccolta verso la fine di questo mese non si osserva sviluppo sensibile di vapori nitrosi : però il liquido distillato ha reazione acida e dà la reazione di Griess.

Con la pianta secca sottoposta a macerazione in acqua, la reazione riesce completamente negativa nel distillato.

Preparato l' estratto e sottoposto ai successivi trattamenti si hanno anche in tal caso risultati negativi per la presenza di alcaloidi, nè la pianta si presta meglio all' isolamento del glucoside che è sempre facilmente sdoppiabile con formazione degli stessi prodotti volatili.

Dall' insieme di queste ricerche, certamente incomplete, credo tuttavia di poter trarre le conclusioni seguenti :

1° Che nelle due specie di ortica esaminata in due diversi stadii di vegetazione non si riscontrano quantità sensibili di alcaloidi.

1° Che il succo dell'ortica fresca, specialmente prima della fioritura, sviluppa vapori nitrosi, allorchè si riscalda o si distilla. Questo fenomeno che diminuisce notevolmente con l'avanzare della vegetazione e non è più visibile nella pianta secca, sta probabilmente in rapporto colla presenza simultanea di acido formico e di nitrati nel succo estratto della pianta.

3° Che è probabile nell'ortica la presenza di un glucoside facilmente sdoppiabile con formazione di uno o più acidi volatili.

Non voglio con ciò escludere (quantunque poco probabile) che altre specie di ortica possano contenere sostanze a funzione di alcaloide che potrebbero forse riscontrarsi anche nelle specie da me esaminate, in un periodo di vegetazione anteriore o posteriore, non trovandosi nel citato lavoro accennata l'epoca in cui venne raccolto il materiale cui si riferiscono quelle ricerche.

Se avrò occasione di riprendere lo studio di questa pianta mi riserbo di completare queste ricerche con un numero maggiore di osservazioni operando anche su maggior copia di materiale: e non sarà forse privo d'interesse stabilire anche se la produzione dell'acido nitroso dipenda effettivamente dalla maggiore o minor quantità di acido formico prodotto dalla pianta.

Napoli. Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Sopra il nitrosito dell'isosafrolo;

nota di ANGELO ANGELI ed ENRICO RIMINI.

(Giunta il 14 novembre 1895).

Alcuni anni or sono uno di noi, per azione dell'acido nitroso sopra l'isosafrolo, aveva ottenuto un composto interessante al quale spetta la formola più semplice [1]:

$$C_{10}H_{10}N_2O_5$$

e che si può riguardare come un prodotto di addizione di quantità equimolecolari di isosafrolo ed anidride nitrosa. Come è stato fin d'allora accennato il prodotto, a temperatura ordinaria, è quasi insolubile nella maggior parte dei solventi e per riscaldamento facilmente si decompone con sviluppo di vapori nitrosi.

Per questo motivo non ci è stato finora possibile di determinare la grandezza molecolare del nuovo composto. Sebbene tutte le reazioni note si spieghino assai bene per mezzo della formola sem-

[1] Gazz. chim. XXII, II, pag. 325 e seg.

plice, ciò non esclude la possibilità che essa si debba, per sempio, raddoppiare

$$(C_{10}H_{10}N_2O_5)_2 .$$

Per mezzo dei metodi chimici ci è stato finora impossibile di risolvere questa questione; in ogni caso, dal nitrosito in parola, abbiamo ottenuto derivati a dieci oppure con un numero minore di atomi di carbonio nei quali il residuo aromatico rimane sempre inalterato.

Il composto

$$C_{10}H_8N_2O_4 ,$$

che dal nitrosito differisce per una molecola di acqua in meno, è stato in questi ultimi anni sottoposto ad uno studio esteso e per mezzo di una serie di esperienze e considerazioni è stato dimostrato che si deve considerare come il perossido di una diossima.

Anche per azione degli alcali, nelle condizioni opportune, si può ottenere un nuovo derivato a dieci atomi di carbonio e fin d' allora venne descritto un composto che fonde a 98° che si prepara dal nitrosito per trattamento con alcoolato potassico. In questo modo però il rendimento in prodotto è minimo ed anche partendo da quantità rilevanti di materiale non ci è stato possibile prepararne più di qualche decigrammo. In base ad una determinazione di azoto gli venne assegnata la formola più semplice

$$C_{10}H_9NO_4$$

e considerato come un isonitrosoomoacetopiperone. Sebbene alcune reazioni di queste sostanze si possano spiegare egualmente bene anche per mezzo di una tale formola di struttura, tuttavia in altri casi essa mostra un comportamento che non si accorda con tale costituzione.

Uno studio ulteriore però del nuovo composto non ci sarebbe stato possibile se in questo frattempo non avessimo trovato un altro metodo che permette di preparare questa sostanza in modo più comodo e con rendimento assai migliore.

Il nitrosito dell'isosafrolo per trattamento con acqua, alcool, piridina etc. ha una grande tendenza a perdere una molecola di acqua

per dare il perossido cui prima si è accennato. In modo diverso invece esso si comporta quanto venga lievemente riscaldato con un eccesso di piperidina. In tal modo esso si scioglie in breve tempo, e per aggiunta di acqua si separa una polvere bianca che descriveremo poi. Facendo ora passare nella soluzione filtrata una corrente di anidride carbonica si separa in grande copia il composto giallo prima accennato.

Ricristallizzato dall' alcool fonde a 98° e l' analisi conferma la composizione che gli abbiamo attribuita.

Gr. 0,2482 di sostanza diedero gr. 0,5292 di CO_2 e gr. 0,1024 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_9NO_4$
C	58,14	57,97
H	4,58	4,34

Il composto bianco, separato dalle acque madri del precedente, fonde verso 134° ed all' analisi diede numeri che conducono alla formola :

$$C_{15}H_{20}N_2O_4 \quad .$$

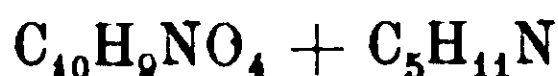
I. gr. 0,2162 di sostanza diedero gr. 0,4864 di CO_2 e gr. 0,1361 di H_2O.

II. gr. 0,1965 di sostanza diedero gr. 0,4448 di CO_2 e gr. 0,1264 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	61,35	61,73	61,64
H	6,76	6,14	6,85

Evidentemente in questo caso si tratta di un prodotto di addizione del composto giallo con la piperidina :

$$C_{10}H_9NO_4 + C_5H_{11}N$$

In modo ben diverso si comporta invece il nitrosito dell'isosafrolo rispetto alle basi primarie. L'anilina e le altre basi della serie aro-

matica non si prestano bene a questo scopo giacchè danno origine a prodotti resinosi e fortemente colorati.

Per questo motivo abbiamo scelto la benzilammina. Trattando il nitrosito dell'isosafrolo con benzilammina, in soluzione alcoolica, esso non tarda a sciogliersi con lieve riscaldamento. Per aggiunta di acqua si separa un prodotto bianco che ricristallizzato dall'alcool fonde a 76° e la cui composizione corrisponde alla formola :

$$C_{15}H_{13}NO_2.$$

I. gr. 0,1965 di sostanza diedero gr. 0,5423 di CO_2 e gr. 0,1029 di H_2O.
II. gr. 0,2080 di sostanza diedero gr. 0,5756 di CO_2 e gr. 0,1050 di H_2O.
III. gr. 0,1508 di sostanza diedero cc. 7,6 di N a 13°,6 e 763 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	75,26	75,47	—	75,31
H	5,80	5,60	—	5,43
N	—	—	6,06	5,85

Il nuovo composto, per trattamento con acido cloridrico diluito facilmente si decompone e come prodotti si ottengono cloridrato di benzilammina e piperonal :

$$C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = (CH_2O_2)C_6H_3 . COH + C_6H_5 . CH_2NH_2 .$$

Per questo motivo la sostanza da noi ottenuta si deve riguardare come prodotto di condensazione della benzilammina col piperonal:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH : N . CH_2 . C_6H_5 .$$

Il composto primitivo si comporta in modo perfettamente analogo anche rispetto all'idrossilammina. Bollito con cloridrato d'idrossilammina in soluzione alcoolica esso si mantiene a lungo inalterato. Quando però si tratti con soda o con carbonato sodico allora scompare rapidamente il colore giallo della soluzione dalla quale, per

trattamento con acqua, si separa una sostanza in squame bianche che ricristallizzata dall' alcool fonde a 110–112 e che all' analisi diede numeri che conducono alla formola :

$$C_8H_7NO_3 \ .$$

I. gr. 0,2233 di sostanza diedero gr. 0,4779 di CO_2 e gr. 0,0892 di H_2O.

II. gr. 0,2100 diedero cc. 15,6 di azoto a 14° e 752 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	58,36	—	58,18
H	4,43	—	4,24
N	—	8,64	8,48

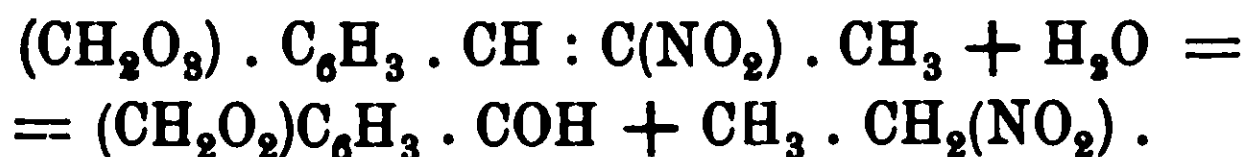
La sostanza, bollita con acido cloridrico diluito, si scinde facilmente in piperonal ed idrossilammina ; si tratta quindi in modo non dubbio dell'ossima del piperonal. Intorno al punto di fusione di questo composto i dati sono ancora alquanto discordi : il punto di fusione da noi osservato coincide però con quello dato da E. Marcus [1].

A nostro modo di vedere, queste esperienze rendono assai probabile che al composto $C_{10}H_9NO_4$ spetti la struttura :

$$(CH_2O_2) \ . \ C_6H_3 \ . \ CH : C(NO_2) \ . \ CH_3 \ .$$

Esso sarebbe perciò da riguardarsi come un nitroisosafrolo, e precisamente sarebbe il *piperonil-β-nitropropilene.*.

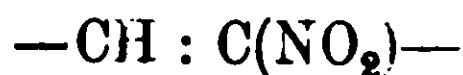
Quale nitroderivato, si comprende come esso possa addizionarsi alla pirerina; e la scissione in piperonal, operate dagli alcali si spiega facilmente per mezzo dell'eguaglianza :

$$(CH_2O_3) \ . \ C_6H_3 \ . \ CH : C(NO_2) \ . \ CH_3 + H_2O =$$
$$= (CH_2O_2)C_6H_3 \ . \ COH + CH_3 \ . \ CH_2(NO_2) \ .$$

Il nitroetano che contemporaneamente dovrebbe formarsi non ci

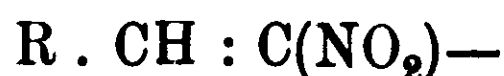
[1] Berl. Berichte XXIV, 3656.

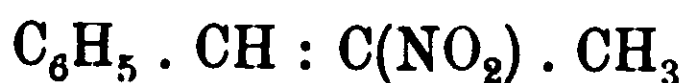
è stato finora possibile di rintracciarlo; evidentemente, dalle condizioni dell'esperienza, esso ha subìto un'ulteriore decomposizione.

I nitroderivati della forma

$$-CH : C(NO_2)-$$

sono noti ancora in numero a pari limitato ed anche il loro comportamento chimico è assai poco studiato.

Quasi tutti contengono un residuo aromatico R :

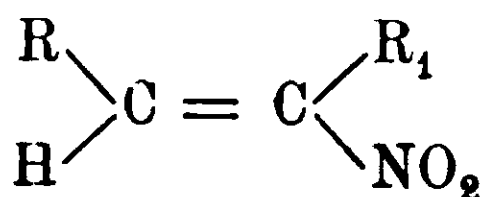
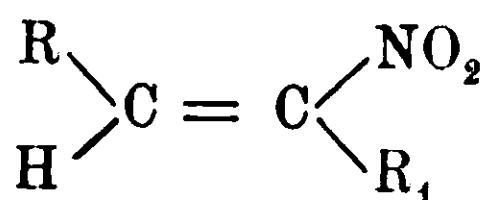
$$R \,.\, CH : C(NO_2)-$$

e vennero preparati facendo agire l'acido nitroso sopra alcuni acidi cinnamici ovvero per condensazione delle aldeidi aromatiche coi nitroderivati alifatici primari e secondari. Così per e. il fenilnitropropilene

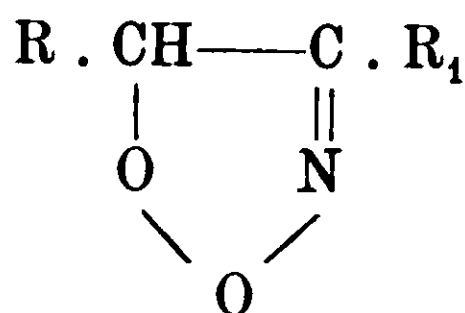
$$C_6H_5 \,.\, CH : C(NO_2) \,.\, CH_3$$

si ottiene sia per azione dell'acido nitroso sull' acido fenilmetacrilico [1] oppure anche dalla benzaldeide e nitroetano [2].

Si vede subito, come per questi composti,

$$R \,.\, CH : C(NO_2) \,.\, R_1'$$

oltre ai due isomeri geometrici :

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} NO_2 \\ R_1 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} R_1 \\ NO_2 \end{matrix}$$

è possibile una terza isomeria rappresentata dalla formola :

$$\begin{matrix} R \,.\, CH & — & C \,.\, R_1 \\ | & & \| \\ O & & N \\ & \diagdown \; O \; \diagup & \end{matrix}$$

Ci riserviamo di completare quanto prima queste esperienze che per il momento abbiamo dovuto interrompere.

Bologna, ottobre 1895.

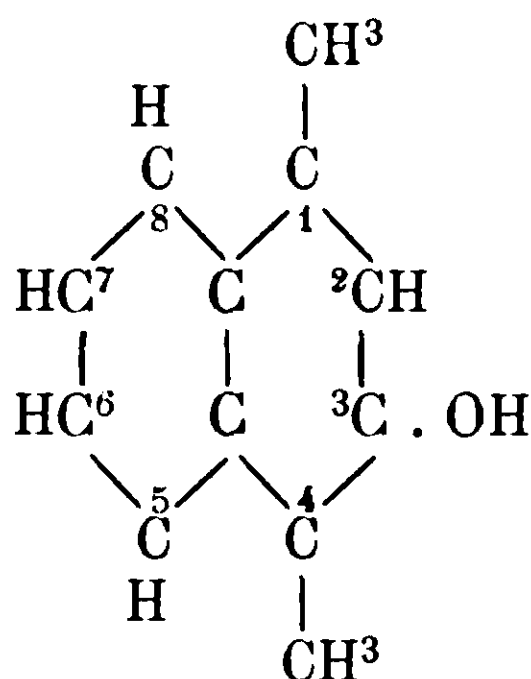
(1) Erdmann, Berl. Berichte XXIV, 2771.

(2) Priebs, Annalen **225**,

Sulla costituzione del dimetil-naftol proveniente dalla scomposizione degli acidi santonosi; memoria di S. CANNIZZARO e di A. ANDREOCCI.

(*Giunta il 16 settembre 1895*).

Abbiamo ripreso lo studio del dimetil-naftol proveniente dalla scomposizione degli acidi santonosi, al quale per l'insieme dei lavori compiuti dal 1882 in poi sui derivati della santonina è stata attribuita la formola:

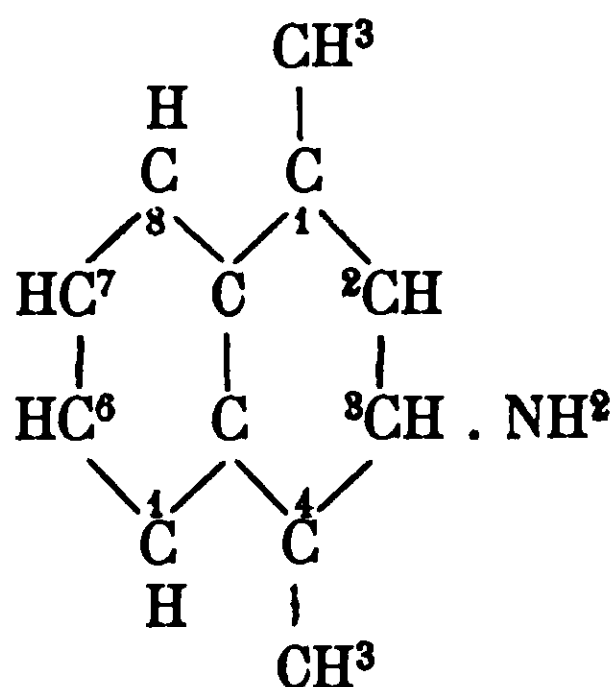
```
                CH3
          H      |
          C      C
        /8 \   / 1 \
     HC7     C      2CH
      |      |       |
     HC6     C      3C . OH
        \ 5 / \ 4 /
          C       C
          H       |
                 CH3
```

Nel prepararne grandi quantità abbiamo seguito il metodo descritto da uno di noi ([1]) e ne abbiamo nuovamente verificato i caratteri e quelli del suo etere metilico, confermando pienamente quanto è stato pubblicato nel 1882 e riassunto a pag. 544 della Memoria sugli acidi santonosi indicata nella Nota ([2]).

Possiamo ora aggiungere che siamo riusciti a distillare il nostro dimetil-naftol sotto la pressione ordinaria, senza notevole alterazione, evitando il contatto dell'aria mercè una corrente di anidride carbonica, ed abbiamo trovato che il punto di ebollizione si mantiene abbastanza costante tra 315 e 316°.

(1) Gazzetta chimica italiana, anno XXV, vol. I, pag. 452. — Andreocci, " Sui quattro acidi santonosi „.

(2) Gazzetta chimica italiana, anno XII, pag. 406.—Cannizzaro e Carnelutti, " Sui due acidi isomeri santonoso ed isosantonoso.

Dimetil-naftilammina (1-4-3) $C^{18}H^{13}N$

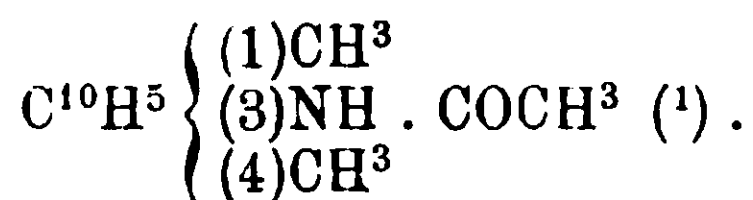
```
              CH³
         H    |
         C    C
        /8\  /1\
    HC⁷    C    ²CH
     |     |     |
    HC⁶    C    ³CH . NH²
        \1/ \4/
         C    C
         H    |
              CH³
```

Dopo molti tentativi siamo riusciti ad ottenere l'ammina corrispondente al nostro dimetil-naftol, preparandone prima il composto acetilico nel modo seguente :

Si è scaldato in tubi chiusi per tre ore intorno a 270⁰ un miscuglio di 10 parti del naftol, di 24 di acetato sodico fuso, di 16 di cloruro di ammonio e 10 di acido acetico glaciale.

Aperti i tubi, la massa contenutavi si lava con acqua ed il residuo insolubile si depura per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. Si ottiene così l'acetil-derivato della dimetil-naftilammina (1-4-3) coi seguenti caratteri :

Cristallizza in aghi incolori riuniti a mammelloni, fonde a 219-220⁰, è insolubile nell' acqua, solubile nell'etere e nell' alcool più a caldo che a freddo.

La sua composizione corrisponde alla formola

$$C^{10}H^5 \begin{cases} (1)CH^3 \\ (3)NH \, . \, COCH^3 \\ (4)CH^3 \end{cases} \text{[1]} .$$

[1] Gr. 0,1597 di acetil-amido-dimetil-naftalina hanno dato gr. 0,1075 di H^2O e gr. 0,4628 di CO^2.

Gr. 0,2036 hanno dato cc. 12,05 di azoto a 17⁰ o 758,5 mm.

Dai quali dati deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata si ha :

	calcolato	trovato
C^{14}	78,88	78,95
H^{15}	7,04	7,48
N	6,57	6,85
O	7,51	—

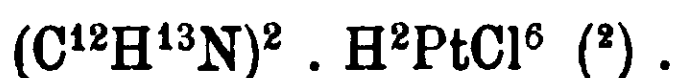
Quest' acetilderivato è stabilissimo; non ci riesce a scomporlo neppure bollendolo con una soluzione alcoolica di potassa; per saponificarlo ed ottenere l' ammina bisognò scaldarlo in tubi chiusi tra 150 e 180° per più ore con una soluzione di alcoolato sodico in alcool assoluto. S'impiegò per ogni 1,5 gr. di composto, cc. 30 di alcool assoluto in cui erano stati disciolti gr. 2 di sodio.

Aperti i tubi, se ne versa il contenuto nell' acqua, l'ammina si separa dapprima oleosa, e cristallizza dopo pochi minuti. Raccolta, lavata con acqua si depura cristallizzandola più volte dall' alcool, o dall' etere, o anche meglio da un miscuglio di etere e ligroina. Si ottiene anche purissima distillandola in una corrente di vapor d'acqua. Cristallizza in lunghi prismi opachi; fonde a 75°, distilla inalterata a 333° sotto la pressione di 754 mm., è solubilissima nell'alcool, nell'etere e nell'etere acetico; quasi insolubile nell'acqua alla quale pure comunica una leggera fluorescenza azzurra.

La composizione corrisponde alla formola

$$C^{12}H^{13}N \ (^1) .$$

Il *solfato* di quest'ammina è poco solubile nell' acqua; il *cloridrato* cristallizza in aghetti incolori, poco solubili a freddo nell'alcool; il *cloroplatinato* cristallizza in piccoli prismi giallo arancio, poco solubili nell'alcool e meno nell' acqua e la sua composizione corrisponde alla formola

$$(C^{12}H^{13}N)^2 \,.\, H^2PtCl^6 \ (^2) .$$

Questa dimetil-naftilammina in contatto dell' anidride acetica a freddo ridà l'acetil-derivato purissimo, identico a quello sopra descritto da cui proveniva.

Si ottiene anche il *formil*-derivato di questa ammina scaldandola in tubi chiusi tra 140 e 180° con acido formico per 6 ore; il prodotto purificato per ripetute cristallizzazioni dall' alcool, nel quale

(1) Gr. 0,3112 di dimetilnaftilammina hanno dato cc. 22,3 di azoto a 11° e 752,9 mm.

	calcolato	trovato
N	8,19	8,46

(2) Gr. 0,2991 di cloroplatinato, seccato a 110°, hanno dato gr. 0,0774 di platino.

	calcolato	trovato
Pt	25,92	25,84

è poco solubile, si presenta sotto forma di aghetti fusibili a 175^0.

La dimetil-naftilammina trattata con acqua ed acido nitroso ridà quantitativamente il dimetil-naftol da cui provenne; il che non lascia alcun dubbio sulla identità della posizione del NH^2 e dell'OH nell'ammina e nel naftol.

Nel seguito di questa Memoria descriveremo altri derivati di questa ammina ed il modo di ottenerla per mezzo della *nitroso-dimetil-naftalina* (3-1-4); per ora ci affrettiamo ad esporre quei risultati della ossidazione dell'ammina e del naftol che ne confermavano la costituzione sopra indicata.

Ossidazione della dimetil-naftilammina (1-4-3) e del dimetil-naftol (1-4-3) col permanganato potassico.

Gr. 5 di ammina sospesi in 250 cc. di acqua, in cui sono disciolti gr. 25 di idrato potassico si scaldano a b. m.; vi si aggiunge poco a poco una soluzione calda e concentrata di permanganato potassico, sinchè il suo colore resta persistente per un'ora; si scolora con un po' di acido solforico e si filtra Si raccoglie sul filtro l'ossido di manganese formatosi dal quale poi si estrae l' *azo-dimetil-naftalina* (3-1-4) proveniente dall'ossidazione di una porzione dell'ammina; l'altra porzione si è mutata in acido ftalico, ossalico, ed acetico che allo stato di sali sono nel liquido alcalino filtrato, il quale si concentra nel vuoto, si acidifica con acido solforico e si agita più volte con etere che estrae l'acido ftalico insieme agli acidi ossalico ed acetico. Svaporato l'etere, il residuo si secca nel vuoto, eliminando così l'acido acetico; il miscuglio degli acidi ftalico ed ossalico si trasforma in sali di bario e per cristallizzazione dall'acqua bollente si ottiene puro il ftalato baritico, da cui l'acido ftalico, il quale fu riconosciuto per il suo punto di fusione (184^0), per la sua trasformazione nell'anidride che rifonde a 128^0, per la formazione colla resorcina della ftaleina verde con fluorescenza gialla, e col dietil-amido-metafenol della ftaleina rossa con fluorescenza arancio, ed anche coll'analisi elementare [1].

[1] Gr. 0,2316 di acido ftalico, seccato a 100^0, hanno dato gr. 0,0847 di H^2O e gr. 0,4896 di CO^2.

Cioè la seguente composizione centesimale corrispondende alla formola $C^8H^6O^4$.

Il dimetilnaftol trattato in modo simile dell'ammina diede pure, sebbene in minor quantità, acido ftalico, il quale fu anche riconosciuto per i suoi caratteri e per le sue reazioni caratteristiche coi fenoli.

Questa produzione di acido ftalico tanto dall'ammina quanto dal naftol conferma le loro formolo sopra indicate. Difatto che i due metili nel dimetil-naftol sieno come nella santonina ed in tutti i suoi derivati in uno degli anelli naftalico in posizione para ($\alpha\alpha$) è stato già dimostrato dalle esperienze di Gucci e Grassi ([1]), i quali ottennero dai derivati immediati della santonina, l'acido para-dimetil-ftalico da cui il para-dimetil-benzol; lo studio poi degli acidi fotosantonico e deidrofotosantonico ([2]) aveva, per via invero molto indiretta ([3]) condotto alla conclusione che l' OH fenico nel naftol e perciò l'NH^2 nella corrispondente ammina sieno nello stesso anello in cui sono i due metili; ciò ora però viene dimostrato nel modo più diretto dal fatto che su questo anello si porta l' ossidazione producendosi acido ftalico.

Se l'OH e l'NH^2 fossero nell' altro anello l' ossidazione avrebbe dovuto dare l'acido dimetil-ftalico, come avviene nella ossidazione delle iposantonine, nelle quali l' anello coi due metili resiste alla ossidazione ([4]) non contenendo nè OH , nè NH^2, nè idrogeno aggiunto.

	calcolato	trovato
C	57,88	57,66
H	8,62	4,06

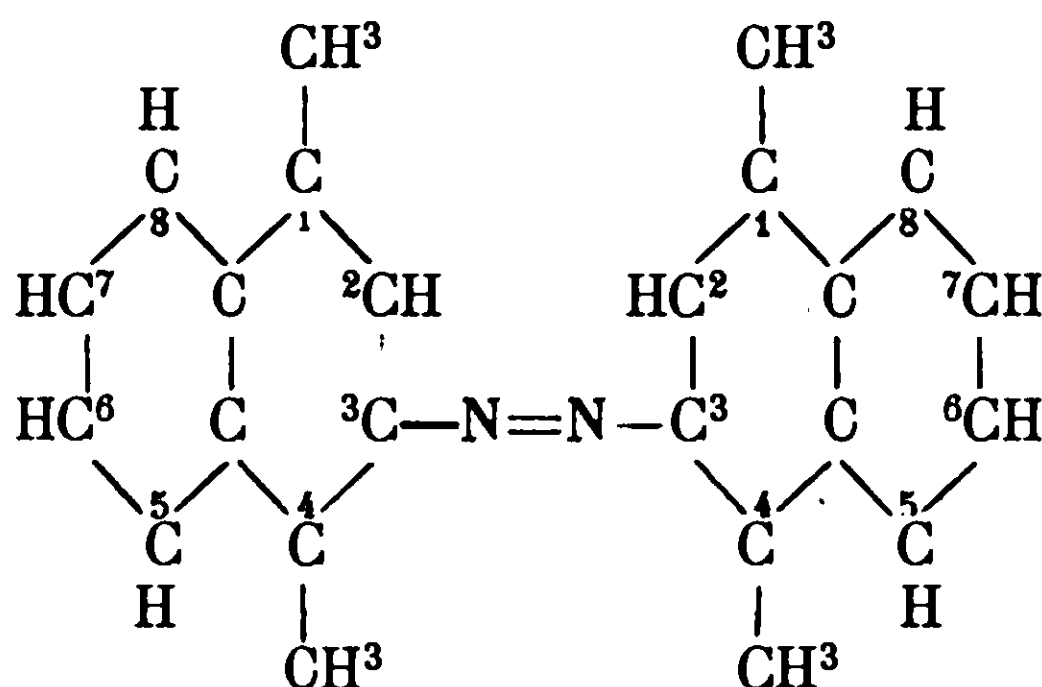
([1]) Gazz. chim. ital., anno XXII, I, pag. I.

([2]) S. Cannizzaro e P. Gocci, Gazz. chim. ital., anno XXIII, I, pag. 286.

([3]) La trasformazione della santonina nelle desmotroposantonine e quindi negli acidi santonosi scoverta da A. Andreocci, (" Sui quattro acidi santonosi ". Gazz. chim. Anno XXV, vol. I, pag. 452-568) ha poi posto fuor di dubbio che l' ossidrile fenico del naftol è attaccato al carbonio che nella santonina era allo stato di CO nello stesse anello dimetilato.

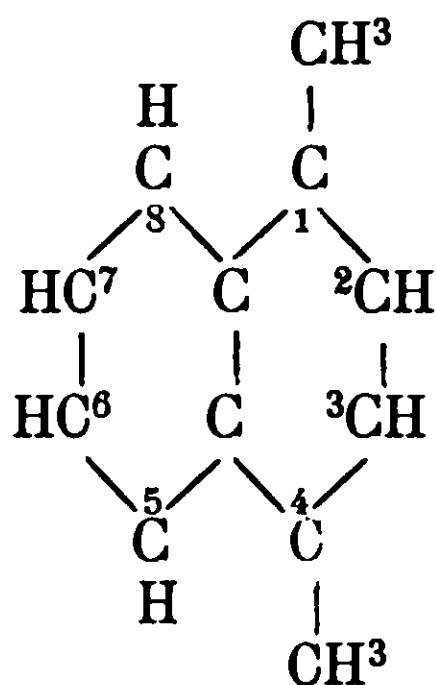
([4]) Loco citato, pag. 44.

Azo-dimetil-naftalina (3-1-4) $C^{24}H^{22}N^{2}$.

```
          CH3               CH3
   H       |                 |     H
   C       C                 C     C
    /8\   /1\               /1\   /8\
HC7     C     2CH      HC2     C     7CH
 |      |      |        |      |      |
HC6     C     3C—N=N—C3        C     6CH
    \5/   \4/               \4/   \5/
     C     C                 C     C
     H     |                 |     H
          CH3               CH3
```

Quest'azoderivato proviene dell'ammina e come è stato detto rimane insieme all'ossido di manganese raccolto sul filtro. Si secca nel vuoto quest'ossido e si tratta con etere, sinchè questo solvente passa senza colore. Si concentra per svaporamento la soluzione eterea senza però giungere a secchezza, si raccoglie sul filtro l'azoderivato separatosi e si lava con poco etere freddo. Cristallizza in aghi rosso-arancio, è poco solubile a freddo, un po' più a caldo nell'etere, nell'alcool e nell'acido acetico; fonde a 253°, e poi si volatilizza senza alterarsi dando vapori gialli.

La sua composizione corrisponde alla formola $C^{24}H^{22}N^{2}$ (1).

Dimetil-naftalina (1-4) $C^{12}H^{12}$.

```
          CH3
   H       |
   C       C
    /8\   /1\
HC7     C     2CH
 |      |      |
HC6     C     3CH
    \5/   \4/
     C     C
     H     |
          CH3
```

Avendo ottenuto la dimetil-naftilammina (1-4-3) abbiamo voluto trasformarla nell'idrocarburo corrispondente affine di compararlo così ottenuto con reazioni blande con quello che fu preparato, sia

(1) Gr. 0,2033 di azocomposto seccato a 100° hanno dato gr, 0,1207 di H^2O e gr. 0,6366 di CO^2.

per l'azione della polvere di zinco in corrente d' idrogeno sui vapori del dimetil–naftol, dell' acido santonoso e della santonina [1], sia dal biidro–dimetil–naftol per eliminazione di acqua mediante il solfuro di fosforo [2].

Abbiamo impiegato il seguente metodo:

Si sciolgono 10 parti dell'ammina in 500 di alcool assoluto, e vi si fa passare una corrente di gas acido cloridrico in leggero eccesso. Si tiene raffreddata questa soluzione in un miscuglio di neve e sale, e vi si aggiunge poco a poco, agitando, 15 di nitrito sodico sciolto in 75 di acqua e 75 di alcool, e quindi dopo una mezz' ora 150 di cloruro stannoso sciolto in 250 di alcool assoluto. Incomincia subito un leggero sviluppo gassoso. Si toglie la soluzione dal miscuglio frigorifero e dopo lentamente si riscalda a b. m. sinchè cessa lo sviluppo di azoto, il che viene pochi minuti dopo che il liquido entra in ebollizione.

Si distilla quindi la più gran parte dell'alcool che trascina piccolissime quantità di dimetil-naftalina formatasi, e poi si distilla a vapor d'acqua. Nel liquido acquoso distillato una parte d'idrocarburo si depone, e si può separare; l'altra porzione che rimane sospesa si estrae per mezzo dell'etere; quella che è distillata coll'alcool si ottiene aggiungendo all' alcool distillato un po' di acido picrico e ridistillandolo a b. m.; al residuo si aggiunge potassa e col vapor d'acqua distilla l' idrocarburo che era stato ritenuto allo stato di picrato.

Per evitare nella preparazione descritta l' azione dell'eccesso di acido cloridrico si può convertire il cloridrato dell'ammina puro e secco in diazoderivato sciogliendone 10 parti in 300 di alcool assoluto saturo di acido nitroso e raffreddato sotto 0^0, il prodotto si separa giallo e cristallino; si aggiunge poi poco a poco una so-

Gr. 0,2115 hanno dato cmc. 14,8 di azoto a $8^0,4$ e 749 mm

	calcolato	trovato
C	85,20	85,00
H	6,51	6,59
N	8,29	8,31
	100,00	99,90

[1] Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital, anno XII, pag. 410.

[2] Cannizzaro, Gazz. chim. ital. anno XIII, pag. 393.

luzione di 150 di cloruro stannoso in 250 di alcool assoluto e si opera come nella preparazione precedentemente descritta.

Per quánti tentativi avessimo però fatti la nostra speranza di convertire tutta l'ammina nell'idrocarburo puro è stata delusa; si forma una maggior o minore quantità [1] del dimetil-naftol, che distilla insieme all'idrocarburo; ed il residuo acido della distillazione contiene una notevole quantità dell'ammina, che può riottenersi aggiungendo potassa e distillando a vapor d'acqua; inoltre all'idrocarburo è mista spesso una piccola quantità di prodotto clorurato, probabilmente mono-cloro-dimetil-naftalina proveniente dall'azione dell'acido cloridrico sul diazocomposto [2].

Perciò la dimetil-naftalina, ottenuta nel modo sopra indicato, si è dovuta depurare agitandola sciolta nell'etere prima con una soluzione acquosa d'idrato potassico più volte, sinchè questa non dia più indizio di avere assorbito il naftol [3], quindi con acido solforico diluito e più volte con acqua; privandola poi dell'etere collo svaporamento e dall'acqua col cloruro di calcio fuso e distillandola infine più volte sul sodio. Dopo averla così depurata, ne abbiamo trasformato una porzione in picrato che abbiamo frazionato per cristallizzazione dall'alcool, ed abbiamo dalle varie porzioni riottenuto varie porzioni d'idrocarburo [4], le quali mostrano caratteri identici ed eliminato così qualsiasi dubbio sulla loro omogeneità.

La dimetil-naftalina (1-4) così ottenuta è un liquido incolore, più pesante dell'acqua; bolle tra 262°,5 e 263° sotto la pressione di 742 mm.

La sua composizione centesimale [5] e la densità del suo vapore

(1) Diminuendo la quantità di acqua che si adopera per sciogliere il nitrito, diminuisce la quantità di questo naftol.

(2) Può evitarsi la formazione di questo prodotto clorurato impiegando invece dell'acido cloridrico, l'acido nitroso sciolto nell'alcool assoluto.

(3) Quando la soluzione acquosa di potassa assorbe anche piccole quantità del nostra dimetil-naftol acquista una fluorescenza azzurra caratteristica.

(4) Per decomporre il picrato il miglior metodo è di discioglierlo nell'acqua, aggiungere potassa e distillare in corrente di vapor d'acqua l'idrocarburo.

(5) Gr. 0,2860 di idrocarburo hanno dato gr. 0,9671 di CO^2 e gr. 0,1994 di H^2O.

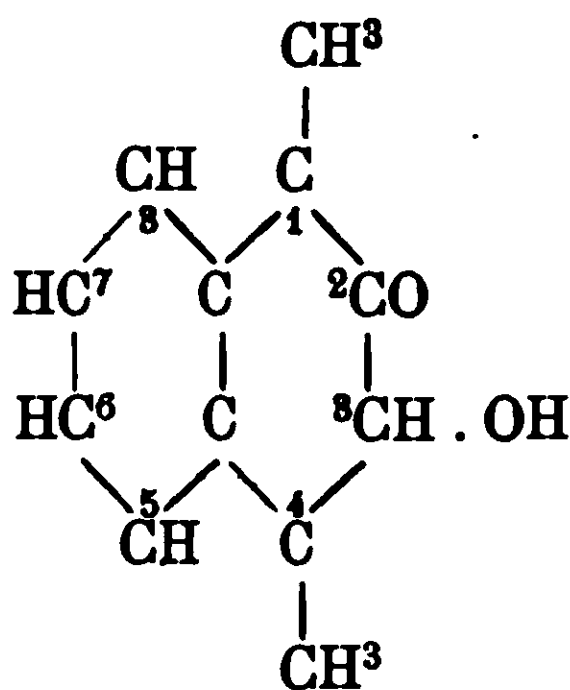
	calcolato per $C^{12}H^{12}$	trovato
C	92,81	92,22
H	7,69	7,74
	100,00	99.96

determinata col metodo di Meyer, riscaldando coi vapori della difenilammina [1], corrispondono colla formola $C^{12}H^{12}$.

La dimetil-naftalina diluita in egual volume di alcool dà, con soluzione alcoolica concentrato di acido picrico un picrato caratteristico che si separa dalla soluzione alcoolica in massima parte, e si depura lavandolo con poco alcool e spremendolo tra carte.

Forma lunghi aghi giallo-arancio; fonde tra 139 e 141°, è poco solubile nell'alcool freddo, nell'acqua calda si discioglie e si scompone gradatamente. Contiene una molecola di acido picrico per una d'idrocarburo [2].

Ossi-dimetil-naftol (1-4-2-3) $C^{12}H^{12}O^2$.

```
              CH³
              |
        CH    C
       /8 \  /1 \
   HC⁷     C     ²CO
   |       |      |
   HC⁶     C     ³CH . OH
     \  5 / \ 4 /
       CH     C
              |
              CH³
```

Abbiamo ripreso lo studio di quel singolare ed importante prodotto che Cannizzaro e Carnelutti ottennero ossidando il dimetilnaftol coll'acido cromico [3] e che chiamarono, come lo chiameremo ora, *ossi-dimetil-naftol*, per la facilità colla quale perde l'atomo di ossigeno aggiunto, ridando il naftol.

[1] Gr. 0,10185 di idrocarburo hanno spostato cc. 14,8 di aria misurata a 9°,8 e 734,4 mm.
Gr. 0,0751 di idrocarburo hanno spostato cc. 11,2 di aria misurata a 9°,5 e 743,7 mm.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Densità di vapore riferita a $H^2=1$	78	82,8	80,3

[2] Gr. 0,8008 di picrato hanno dato cmc. 27,5 di azoto misurato a 10° e 758 mm.

	calcolato per $C^{12}H^{12}, C^6H^3N^3O^7$	trovato
N	10,91	10,94

[3] Gazz. chim. ital., anno XII, pag. 408.

L'abbiamo ripreparato nel modo seguente:

Gr. 4 del dimetil-naftol si disciolgono in 150 cc. di acido acetico al 95 % e vi si aggiunge, poco a poco agitando ogni volta, gr. 11 di anidride cromica in 150 cc. di acido acetico a 95 % (1). Dopo circa 36 ore si distilla l'acido acetico a b. m. a pressione ridotta, al residuo si aggiunge acqua e si estrae con etere; la soluzione eterea decantata si agita con una soluzione acquosa di carbonato sodico per eliminare l'acido acetico, e si evapora, il residuo si riprende con un miscuglio di etere e ligroina che scioglie l'ossi-naftol e lascia indietro le impurezze. Svaporando la soluzione cristallizza l'ossi-naftol che si depura cristallizzandolo dall'etere e dalla ligroina o dall'etere acetico.

Si ottiene in bei prismi duri del sistema triclino (2); è solubile

(1) Se l'anidride cromica contiene acido solforico giova aggiungere alla soluzione acetica un po' di bicromato potassico in polvere.

(2) Trascriviamo la determinazione cristallografica fattane dal dottor Luigi Brugnatelli assistente nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma.

Sistema cristallino: Triclino.

$$a : b : c = 0{,}8797 : 1 : 0{,}7877$$

$$A = 90^0{,}18' \qquad B = 98^0{,}22' \qquad C = 54^0{,}81'$$

Forme osservate:

$$\{100\},\ \{001\},\ \{010\},\ \{110\},\ \{011\},\ \{11\bar{1}\}.$$

I cristalli, ottenuti dall'etere acetico, sono di color leggermente giallognolo, trasparenti, dotati di lucentezza vitrea. Talvolta sono tabulari secondo {100} fig. 1a o secondo {001}, altre volte sono prismatici secondo [001] fig. 2a.

	Valore sservato	Valere calcolato
(100) : (001)	79°,56'	*
(100) : (0$\bar{1}$0)	54 ,8	*
(001) : (0$\bar{1}$0)	84 ,22	*
(0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	71 86	*
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	78 ,46	*
(100) : (110)	55 ,12	55°,13'
(001) : (110)	88 ,52	84 ,2
(001) : (011)	46 ,84	46 ,26
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	46 ,7	46 ,10
(010) : (011)	49 ,10	49 ,12
($\bar{1}$00) : (011)	72 ,51	72 ,56
(110) : (11$\bar{1}$)	49 ,48	49 ,48

un po' nell'acqua bollente, molto nell'etere, nella ligroina, nell'alcool, nell' etere acetico, nol benzol e nel cloroformio; fonde a 104-105°, a temperatura più alta distilla inalterato; in soluzione nel cloroformio non ha azione sulla luce polarizzata. L'analisi elementare ([1]) e la determinazione del peso molecolare *col metodo crioscopico in soluzione benzolica* ([2]) confermano la formola $C^{12}H^{12}O^{2}$ già assegnata a questa sostanza da Cannizzaro e Carneiutti ([3]), cioè essa contiene un atomo di ossigeno in più del dimetil-naftol.

Colla fenilidrazina e colla idrossilammina dà composti, (monossima e monidrazone), che descriveremo in seguito, i quali dimostrano l'esistenza di un CO cetonico; non contiene ossidrile fenico, non discioglieudosi nella potassa la cui azione prolungata l'altera notevolmente annerendola; contiene invece un ossidrilo alcoolico secondario dimostrato da tutto il suo comportamento ed anche dal

Sfaldatura perfetta secondo {001}.

Dalle lamine di sfaldatura esce uno degli assi ottici ed al bordo del campo visivo la bisettrice acuta. Sopra {100} una direzione di estinzione fa con [Z] e nel secondo da +[z] a +[y] un angolo di circa 22° (luce bianca). Dispersione degli assi ottici fortissima $\rho < v$. Doppia rifrazione negativa estremamente energica.

([1]) Leco citato.

([2]) Gr. 0,1991 di ossi-dimetil-naftol da noi ripreparato, seccato nel vuoto, hanno dato gr. 0,5564 di CO^2 e gr. 0,1150 di H^2O.

	calcolato	trovato
C	76,59	76,22
H	6,88	6,41

Questi dati concordano perfettamente cou i seguenti ottenuti da Cannizzaro e Carnelutti analizzando l'ossi-naftol da loro preparato (Gazz. chim. ital., anno XII, pag. 409).

	I.	II.	III.
C	76,45	76,07	76,59
H	6,67	6,45	6,63

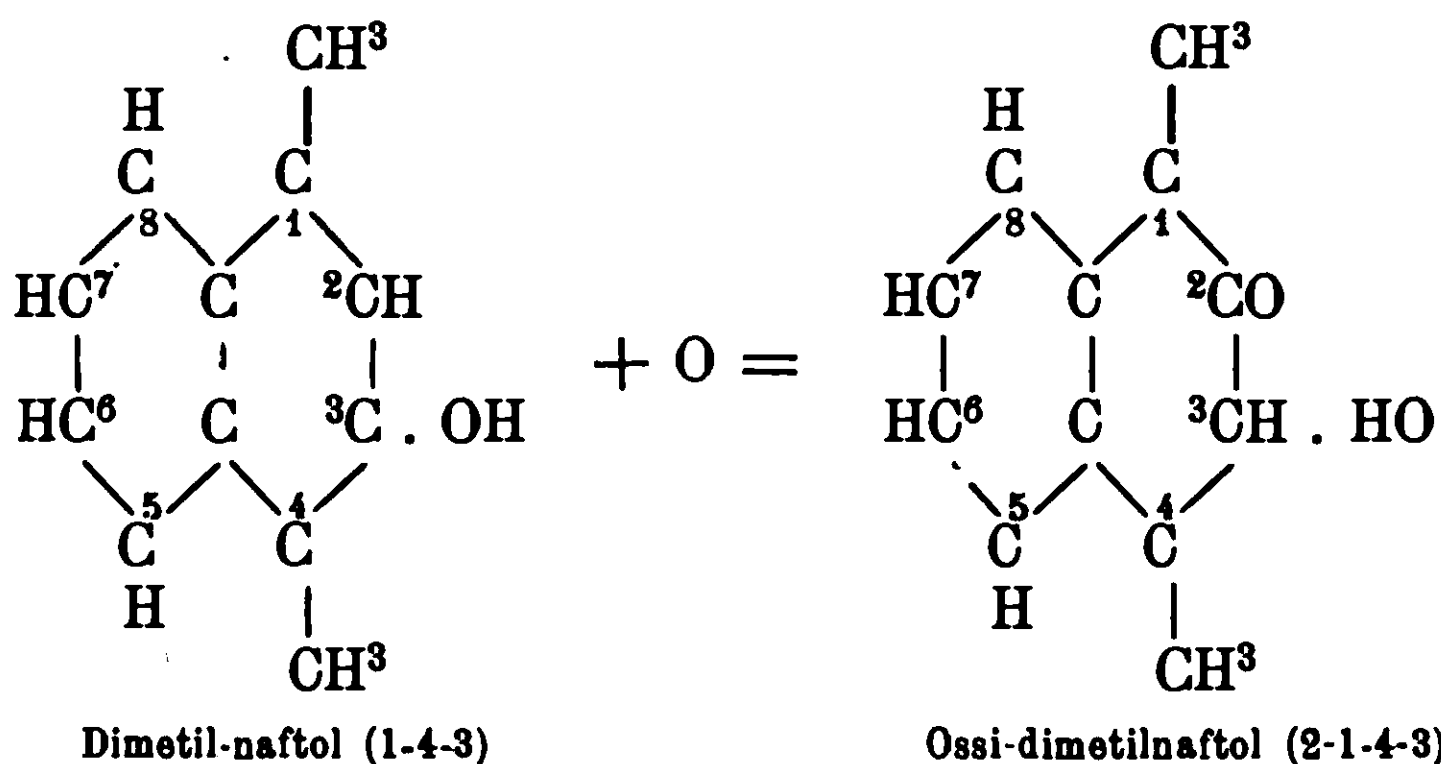
([3]) La grandezza molecolare dell'ossi-dimetil-uaftol risulta dai seguenti valori:

Concentrazione	Abbassamento osservato	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare (calcolato 188)
0,965	0°,275	0°,285	53,58	172
1,958	0 ,520	0 ,265	49,82	185
5,585	1 ,205	0 ,217	40,79	225

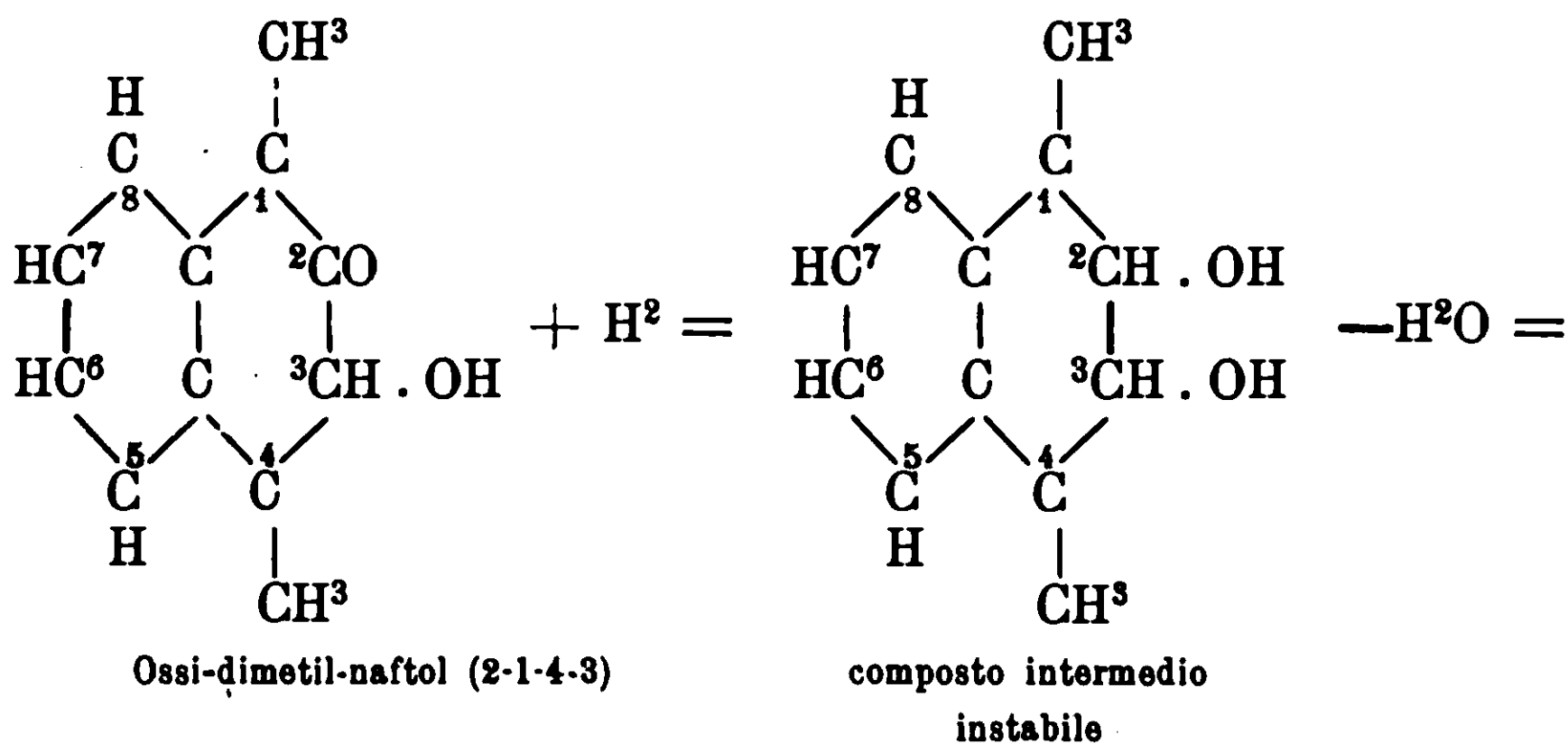
prodotto vischioso che dà scaldato coll'anidride acetica ed acetato sodico fuso, il quale prodotto non ostante non si sia potuto depurare ed analizzare si comporta come l'acetil-derivato ridando colla potassa il composto primitivo (²).

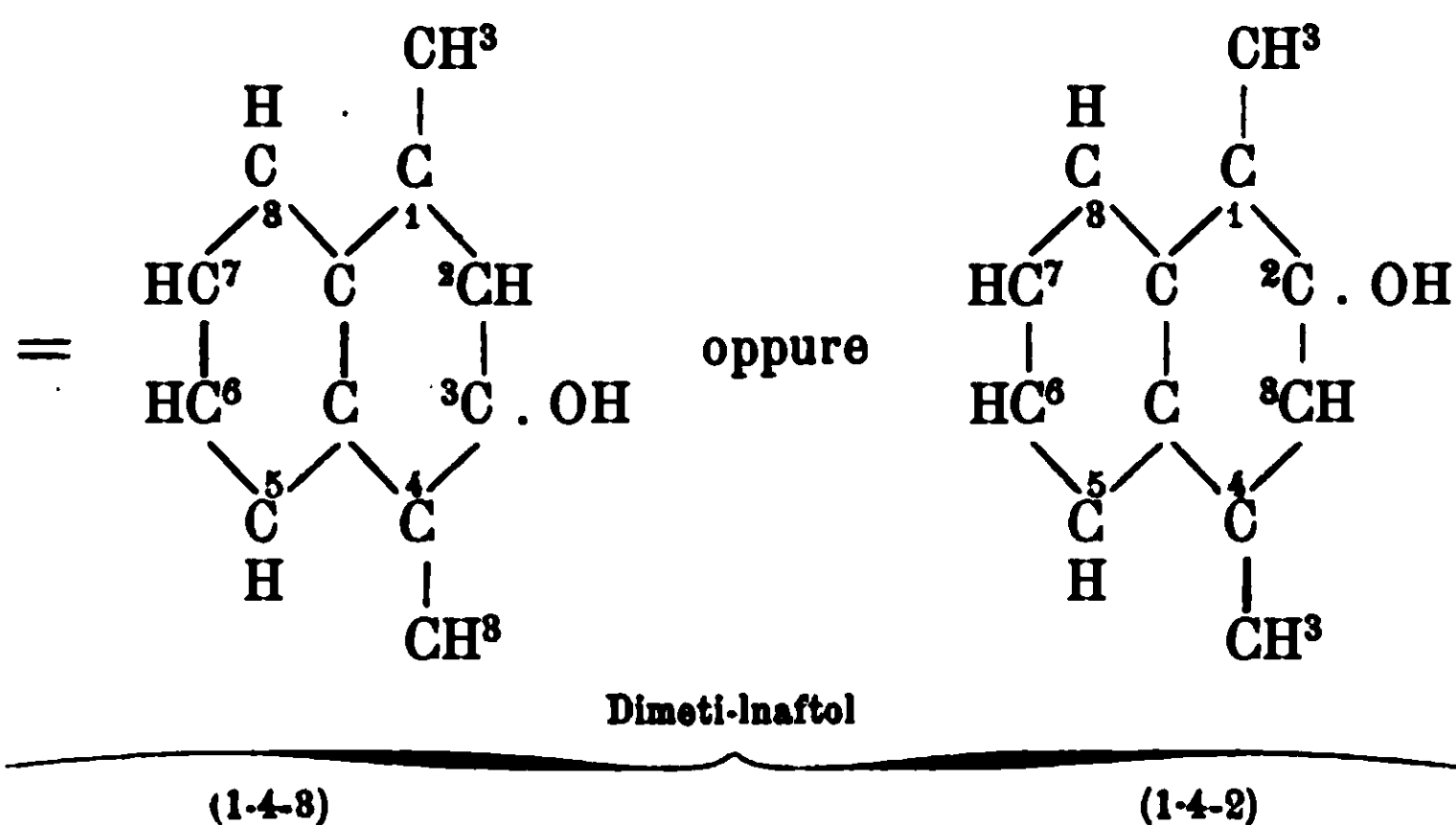
Assegniamo dunque a questo singolare prodotto la genesi e la formola di struttura seguente, le quali sono anche confermate da ciò che esporremo man mano.

$+ O =$

Dimetil-naftol (1-4-3) — Ossi-dimetilnaftol (2-1-4-3)

L'ossi-dimetil-naftol scaldato con acido jodidrico e fosforo rosso ridà il dimetil-naftol da cui provenne (¹). La medesima riduzione si fa più elegautemente scaldando per pochi minuti l'ossi-dimetil-naftol sciolto nell'alcool con cloruro stannoso e stagno e poco acido cloridrico; per aggiunta di acqua si precipita il dimetil-naftol, che si depura facilmente. Se ne è riconosciuta l'identità non solo dai suoi caratteri, ma anche da quelli del suo etere metilico.

Probabilmente la riduzione avviene nel modo indicato dal seguente schema:

Ossi-dimetil-naftol (2-1-4-3) — composto intermedio instabile

(¹) Non si è riuscito a sostituire l'idrogeno dell'ossidrile con radicali alchilici.

(²) Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital., anno XII, pag. 410.

Come è facile a vedere è indifferente che l'acqua eliminata provenga dall'uno o dall'altro OH del composto labile intermedio, essendo in questo caso del tutto equivalente le posizioni 2-3.

La trasformazione del nucleo aliciclico del tipo della dimetilnaftalina biidrogenata (2-3 o ββ) in un nucleo aromatico avvenuta nella reazione sopra indicata, è un fatto che si ripete sovente nei derivati della santonina, mercè l'eliminazione sia di acqua, sia di ammoniaca, sia di acido cloridrico.

Così nella santoninammina i due atomi di carbonio 2-3 del nucleo a tipo biidrogenato

$$\begin{array}{l} \diagdown \\ (2)CH^2 \\ \;| \\ (3)CH \, . \, NH^2 \\ \diagup \end{array}$$

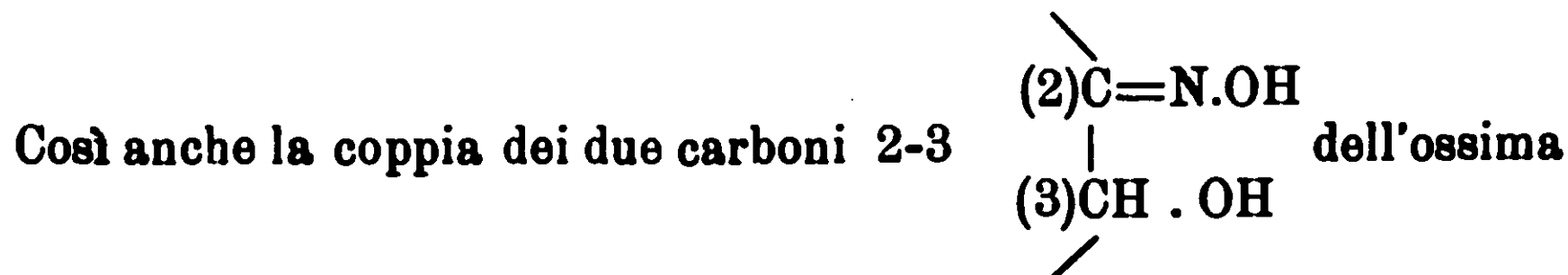
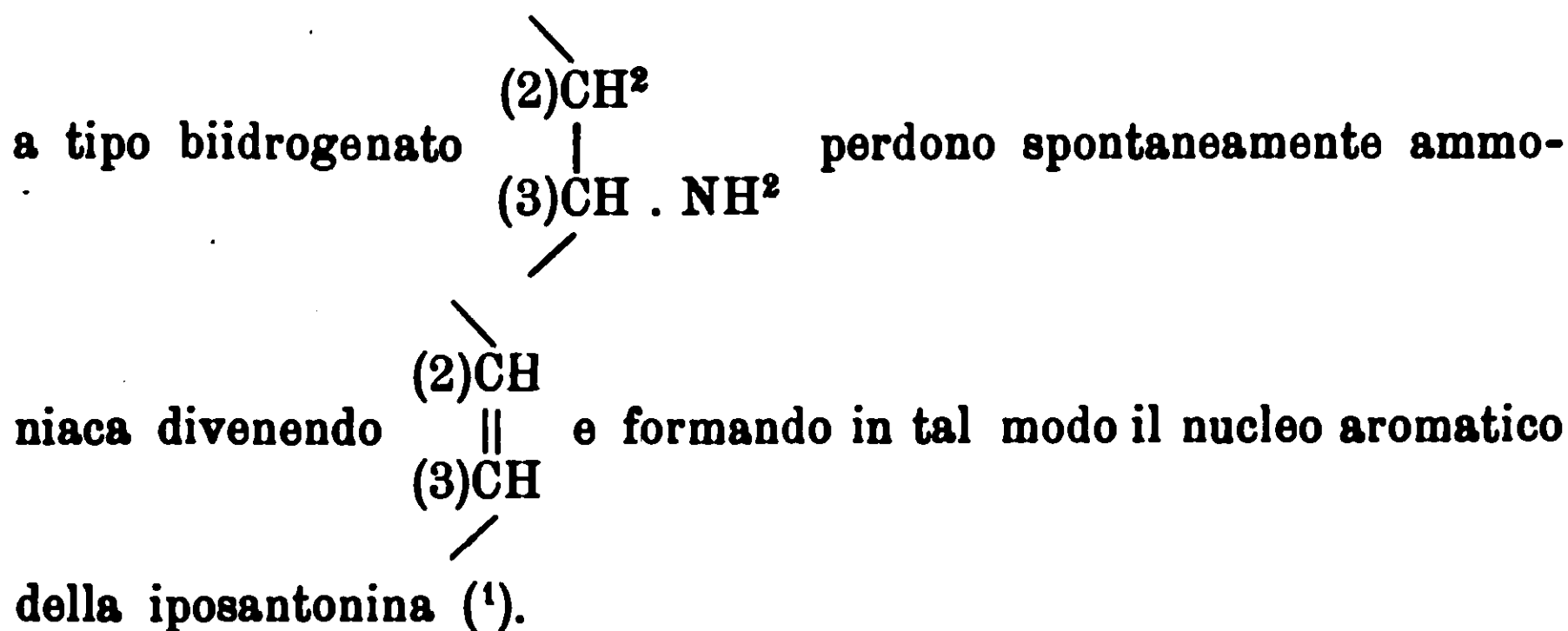
perdono spontaneamente ammoniaca divenendo

$$\begin{array}{l} \diagdown \\ (2)CH \\ \;\| \\ (3)CH \\ \diagup \end{array}$$

e formando in tal modo il nucleo aromatico della iposantonina (¹).

Così anche la coppia dei due carboni 2-3

$$\begin{array}{l} \diagdown \\ (2)C{=}N.OH \\ \;| \\ (3)CH \, . \, OH \\ \diagup \end{array}$$

dell'ossima dell'ossi-dimetil-naftol diviene, come vedremo tra poco , per elimi-

(¹) Gucci e Grassi, Gazz. chim. ital., anno XXII, I, pag. 5.

```
                  \
                  (2)C . NO
nazione di acqua     ||        , formando la nitroso-dimetil-naftalina.
                  (3)CH
                  /
```

Probabilmente anche a questo genere di reazioni deve attribuirsi la trasformazione della santonina in desmotropo-santonina; i due

```
         \                          \
         (2)CH²                     (2)CH²
carboni    |    + HCl divengono       |  /Cl    e perdendo acido cio-
         (3)CO                      (3)C<
         /                          /    \OH

         \
         (2)CH
ridrico    ||     [2].
         (3)C . OH
         /
```

Idrazone dell'ossi-naftol.

Si sciolgono 1 gr. di ossi-dimetil-naftol in 10 di acido acetico concentrato e poi si diluisce la soluzione con 20 d'acqua. A questa soluzione si aggiungono 0,6 di fenilidrazina sciolto in 14 di acido acetico al 45 $^0/_0$; si riscalda a b. m. per mezz'ora circa. Il prodotto della reazione si depone come un olio rosso che solidifica per raffreddamento dopo circa 12 ore. Il rendimento è teoretico. Si purifica facilmente cristallizzandolo da un miscuglio di etere e ligroina.

Si presenta in lunghi aghi color rosso arancio intenso con lucentezza setacea, fonde a 83-84^0 ed è molto solubile nell'etere.

L'azoto corrisponde alla seguente formola del monidrazone [1]:

```
                CH³
         H      |
         C      C
       /8 \   /1 \
    HC⁷    C     ²C=N—NH—C⁶H⁵
     |     |      |                    = C¹⁸H¹⁸N²O
    HC⁶    C     ³CH . OH
       \5 /  \4  /
         C      C
         H      |
                CH³
```

[1] Andreocci, Gazz. chim. ital., anno XXV, I, pag. 470.

[2] Gr. 0,1800 d'idrazone (seccato nel vuoto) hanno dato cc. 16,5 di azoto misurato a 8^0,2 741 mm.

Abbiamo anche fatto reagire un eccesso di fenilidrazina, ma sempre si è formato il solo monoidrazone: perciò si può concludere che l'ossi-dimetil-naftol contiene un solo CO.

Ossima dell'ossi-dimetil-naftol.

Si sciolgono 1 gr. di ossi-dimetilnaftol in 50 di alcool al 90 $^0/_0$ e si diluisce con altrettanta acqua. Se occorre si raffredda mantenendo fra 12 e 16 gradi [1] la soluzione idroalcoolica, alla quale si aggiunge in più volte 3 di cloridrato d' idrossilammina e nello stesso tempo una quantità equivalente di carbonato potassico sciolto in acqua, curando che la soluzione abbia sempre reazione quasi neutra o leggermente acida. Dopo ventiquattr'ore si deposita quasi tutta l'ossima in laminette lucenti, in peso non inferiore all' ossi-dimetil-naftol impiegato. Nelle acque madri si rinviene del dimetil-naftol, proveniente dall'azione riducente dell'idrossilammina sull'ossi-dimetil-naftol [2].

L'ossima si purifica facilmente ricristallizzandola dall' etere bollente.

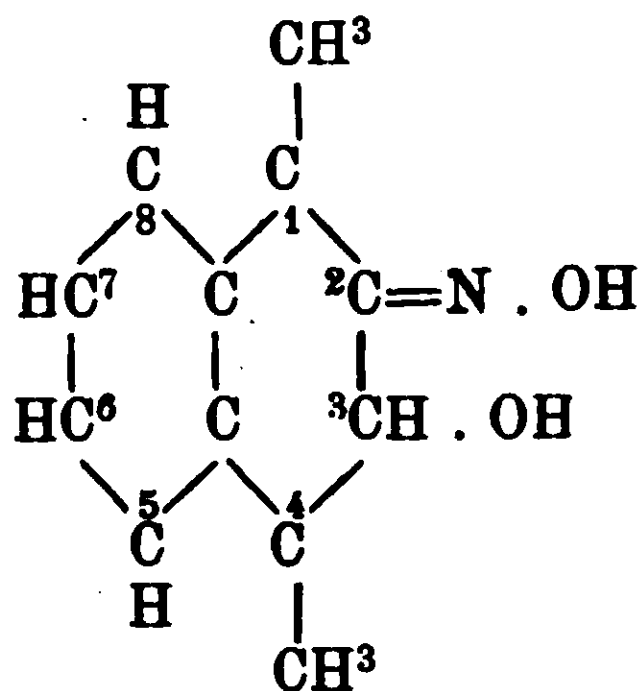
Si presenta in piccoli prismi riuniti a cespugli solubili nell'etere a caldo e poco a freddo. Scaldata rapidissimamente fonde a 175° decomponendosi, scaldata però lentamente si decompone prima di fondere.

	calcolato per $C^{18}H^{18}ON^2$	trovato
N	10,07	10,78

(1) Conviene evitare il riscaldamento che fa immediatamente produrre una materia bruna vischiosa.

(2) Il dimetil-naftol si può riottenere distillando le acque madri in corrente di vapore dopo aver eliminato l'alcool per distillazione in presenza di potassa caustica che poi viene saturata coll'anidride carbonica. Il dimetil-naftol fu identificato coll'esame delle sue proprietà e di quelle del suo etere metilico.

La quantità d'azoto che contiene corrisponde alla formola seguente della monossima [1]:

```
              CH³
        H      |
        C      C
      /8 \   / 1 \
   HC⁷     C      ²C=N . OH
    |      |       |
   HC⁶     C      ³CH . OH
      \ 5 /  \ 4 /
        C      C
        H      |
              CH³
```

Si ottiene un *mono-acetil-derivato di quest' ossima* sciogliendola con leggero riscaldamento nell' anidride acetica, svaporando nel vuoto [2] in presenza di calce o di potassa l'eccesso di anidride e cristallizzando il residuo nell' etere anidro. Si ottiene così cristallizzato bianco; fonde costantemente fra 112 e 113°, è solubile nell'etere, nel benzol, e nell' acido acetico, nel quale ultimo però si viene trasformando colorandosi in verde come diremo.

Ricristallizzato dal benzol e secccato a 100° fonde invece a 116–117° ed ha dato all'analisi [3] ed alla determinazione crioscopica del peso molecolare in soluzione acetica [4] risultati abbastanza

(1) Gr. 0,1996 di ossima (seccato a 100°) hanno dato cc. 12 di azoto misurati a 17°,6 e 748,8 mm.

	caloolato per $C^{12}H^{13}NO^{2}$	trovato
N	6,90	6,81

(2) Se invece si allontana l'anidride acetica per distillazione si ottiene nn prodotto brnno inquinato da materie gommose.

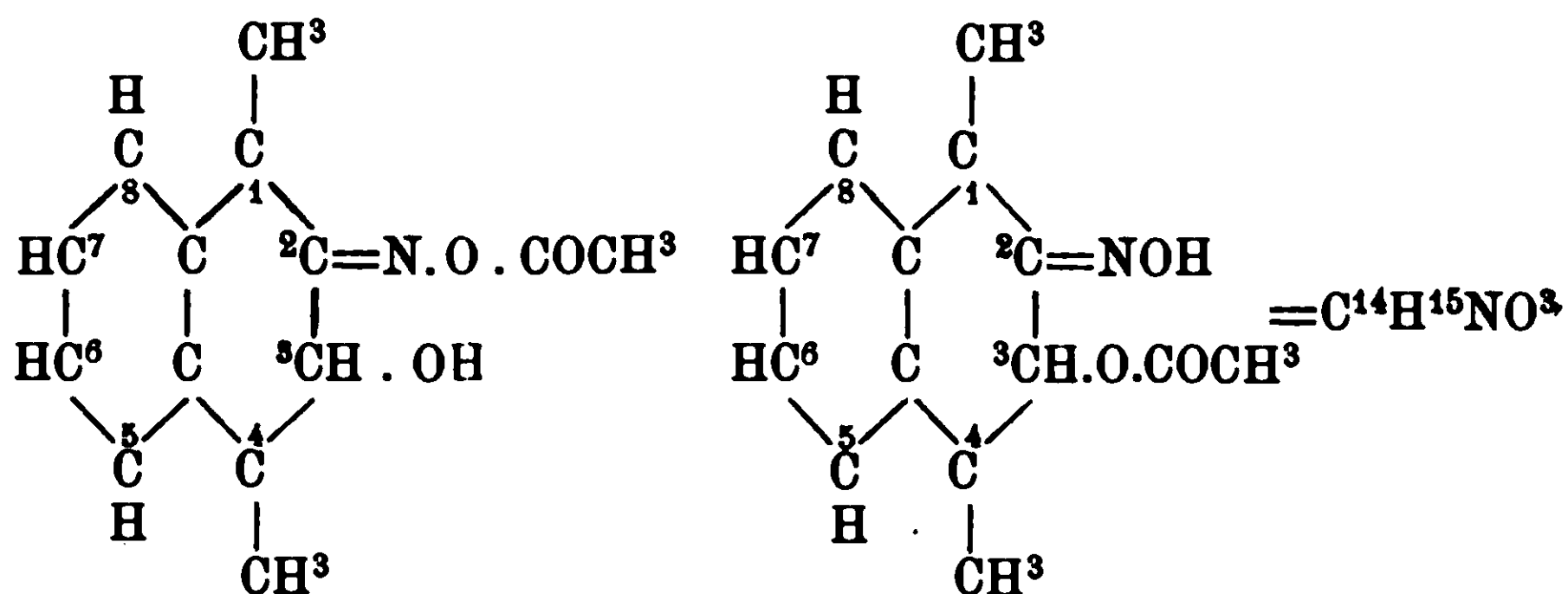
(3) Gr. 0,2587 di acetil-ossima hanno dato gr. 0,6586 di CO^{2} e gr. 0,1448 di $H^{2}O$.

Gr. 0,2848 di acetil-ossima hanno dato cc. 18,8 di azoto misurato a 24° e 756,5 mm.

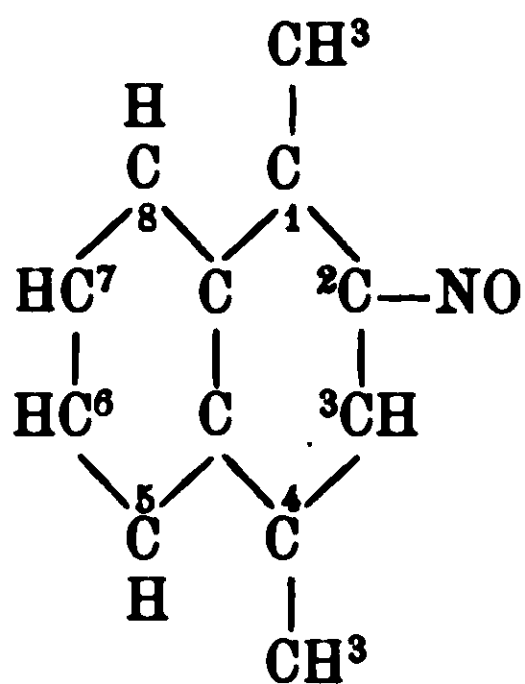
	calcolato per $C^{14}H^{15}NO^{3}$	trovato
C	68,57	68,90
H	6,12	6.21
N	5,71	5,41

(4) La grandezza molecolare dell'acetil-ossima, determinata in acido acetico glaciale, non appena fatta la soluzione dà valori che corrispondono per un derivato mono-acetillco

concordanti colla formola di una mono-acetil-ossima (2-1-4) oppure (3-1-4)

```
         CH3                           CH3
   H      |                      H      |
   C      C                      C      C
  /8\    /1\                    /8\    /1\
HC7   C     2C=N.O.COCH3      HC7   C     2C=NOH
 |    |      |                 |    |      |            =C14H15NO3
HC6   C     3CH.OH            HC6   C     3CH.O.COCH3
  \5/   \4/                     \5/   \4/
   C      C                      C      C
   H      |                      H      |
         CH3                           CH3
```

L'ossima dell'ossi-dimetil-naftol ed anche il suo derivato acetilico sciolto in acido acetico diluito lentamente si colorano in verde e si trasformano nella nitroso-dimetil-naftalina (2-1-4) che ora descriveremo.

Nitroso-dimetil-naftalina (2-1-4)

```
         CH3
   H      |
   C      C
  /8\    /1\
HC7   C     2C—NO
 |    |      |
HC6   C     3CH
  \5/   \4/
   C      C
   H      |
         CH3
```

Disciogliendo a freddo l' ossima dell' ossi-dimetil-naftol (2-1-4) nell' acido acetico al 90 % si ottiene una soluzione sulle prime

dell'ossima; mentre determinata dopo qualche tempo si ottiene un peso molecolare più piccolo, perchè l'acetil-ossima anche in seno all'acido acetico glaciale si va dissociando lentamente in acido acetico e nitroso dimetil-naftalina che colora la soluzione in verde; ciò risulta dai seguenti dati forniti da una soluzione contenente il 4,38 % del suddetto derivato acetilico:

	Subto	dopo 18 ore
Abbassamento osservato	0°,65	0°,84
Coefficiente d'abbassamento	0°,1501	0°,1938
Peso molecolare (teoretico 245)	260	201

quasi incolora, che man mano si colora ia verde sempre più intenso; dopo ventiquattro ore per aggiunta di acqua si precipita un composto verde cristallizzato in lunghi aghi sottilissimi di color verde chiaro. Si ottiene più rapidamente e ben cristallizzato per raffreddamento di una soluzione satura d'ossima fatta nell'acido acetico al 90 % riscaldato a 50°; con più lentezza invece si può ottenere dalla soluzione acetica dell'acetil-ossima.

Anche gli acidi solforico e cloridrico convertono l'ossima nella sostanza verde, ma il loro impiego non è da consigliarsi perchè non danno un prodotto puro.

Il suddetto composto verde si purifica cristallizzandolo dall'etere per evaporamento alla temperatura ordinaria, o meglio nel vuoto secco. Si presenta in lunghi aghi di un bel verde con lucentezza di raso, è solubilissimo nel benzol, nell'etere, nella ligroina e nell'alcool ed è quasi insolubile nell'acqua.

Fonde fra 99 e 100° in un liquido verde carico che volge al rosso-bruno divenendo una massa solida di tal colore.

All'analisi (1) ed alla determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione benzolica (2) dà risultati concordanti colla formola $C^{12}H^{11}NO$, corrispondente ad una nitroso-dimetil-naftalina, la quale ha tutti i caratteri e le reazioni del ni-

(1) Gr. 0,2836 di composto verde, seccato nel vuoto hanno dato gr. 0,8102 di CO^2 e gr. 0,1585 di H^2O.

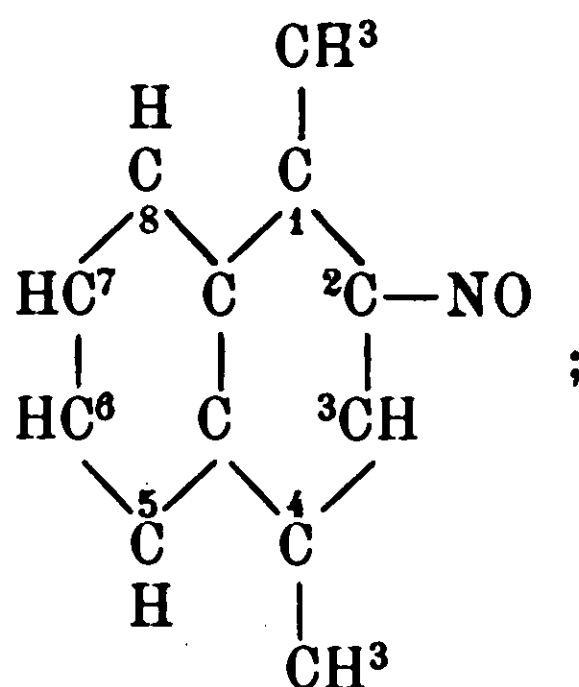
Gr. 0,2287 hanno dato cc. 15 di azoto misurato a 19° e 761 mm.

	calcolato	trovato
C	77,84	77,91
H	5,95	6,20
N	7,56	7,55

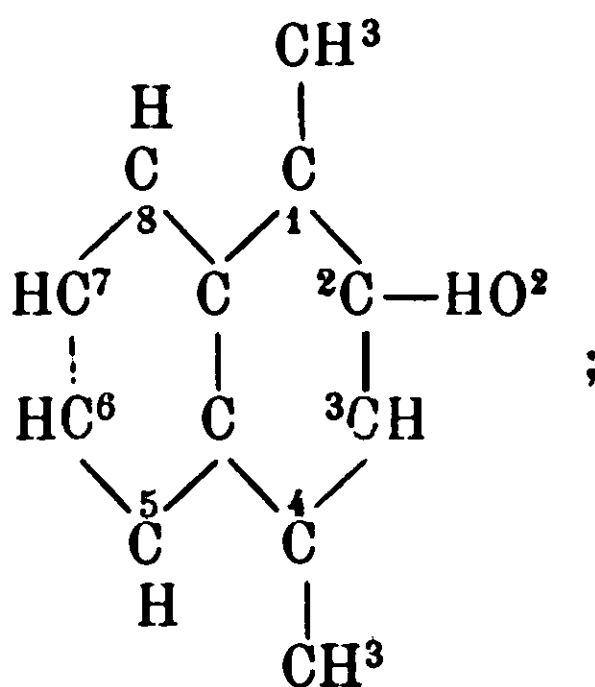
(2) Determinazione crioscopica del composto verde:

Concentrazione	3,647
Abbassamento osservato	0°,95
Coefficiente d'abbassamento	0°,2605
Peso molecolare (teoretico 185)	188

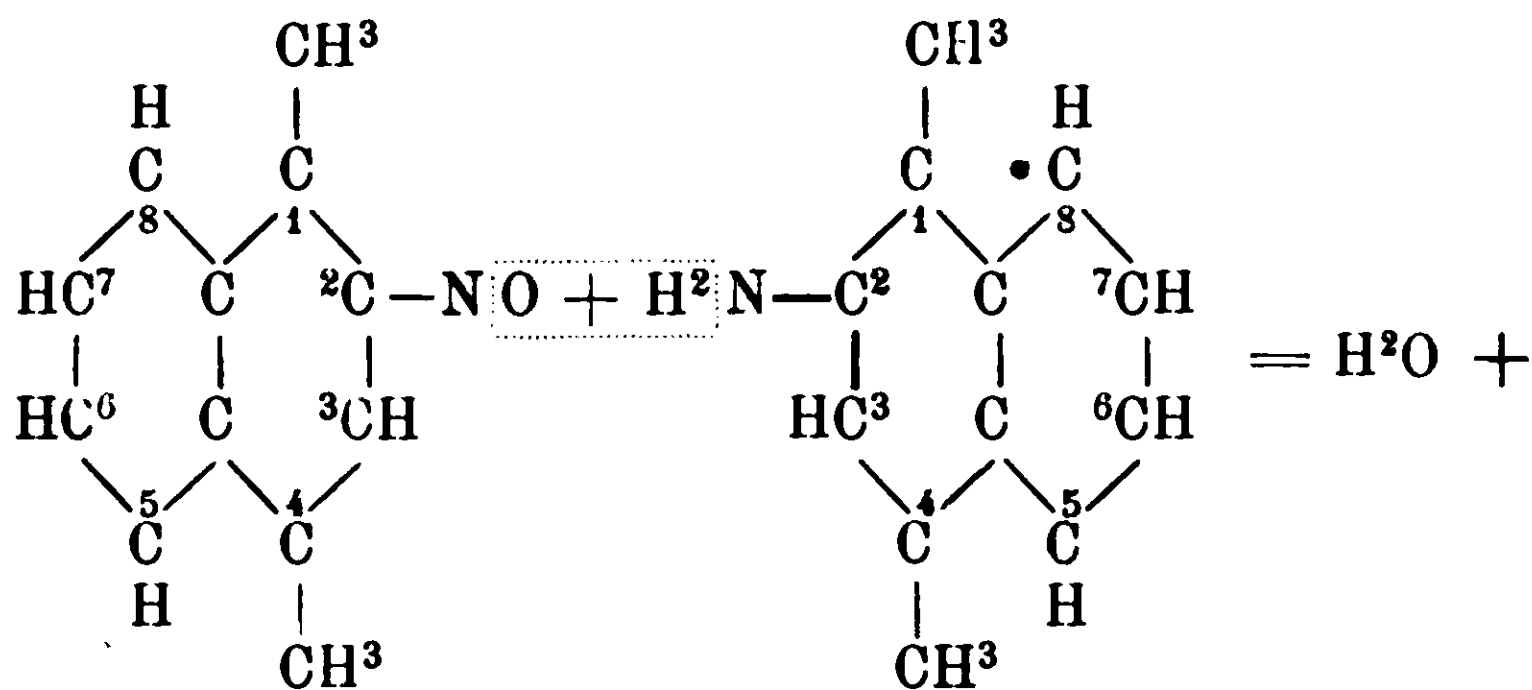
troso-composto col gruppo NO attaccato al nucleo aromatico, rappresentato dalla seguente formola :

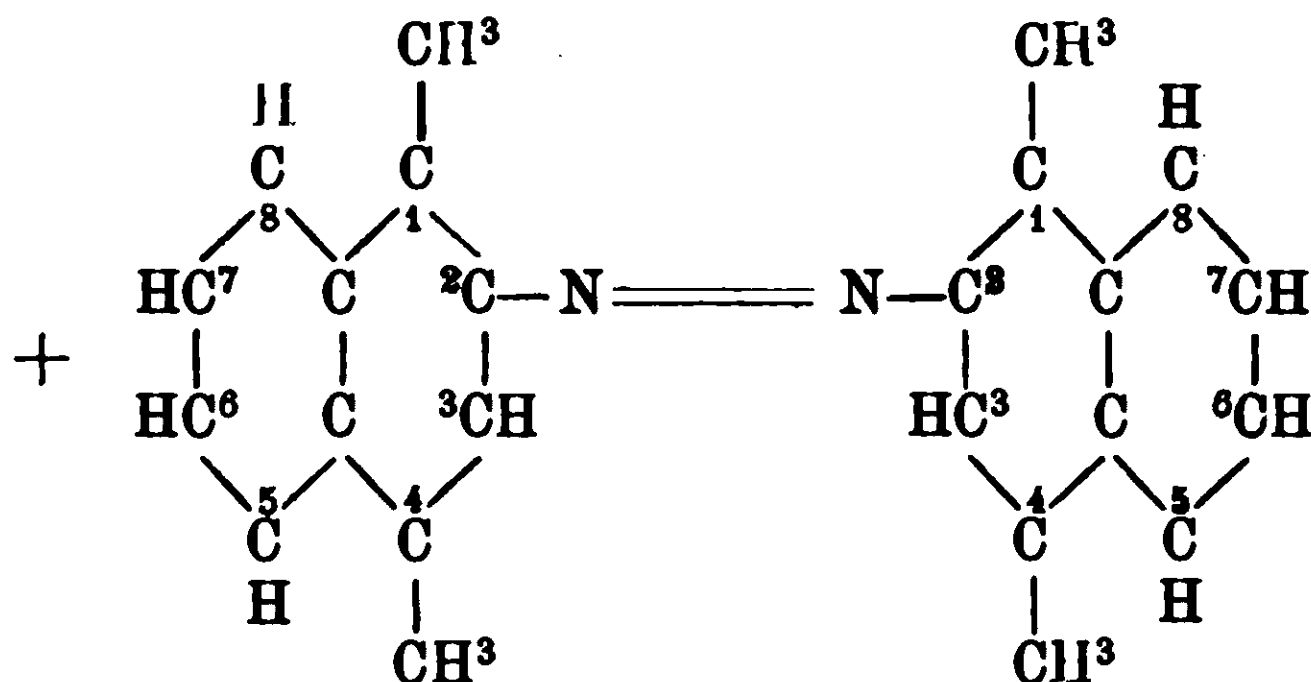
```
              CH3
        H      |
        C      C
      /8 \   /1 \
   HC7    C      2C—NO
    |     |       |          ;
   HC6    C      3CH
      \5 /  \4  /
        C      C
        H      |
              CH3
```

Infatti :

1° ridotto a freddo in soluzione acetica con polvere di zinco si trasforma nell'amido-composto corrispondente :

```
              CH3
        H      |
        C      C
      /8 \   /1 \
   HC7    C      2C—HO2
    |     |       |          ;
   HC6    C      3CH
      \5 /  \4  /
        C      C
        H      |
              CH3
```

cioè nella dimetil-naftilammina identica (¹) a quella proveniente dal dimetil-naftol (1-4-3);

2° riscaldato in soluzione alcoolica con una quantità equimolecolare di dimetil-naftilammina dà l'azo-dimetil-naftalina (2-1-4-) secondo l'equazione seguente :

```
              CH3                           CH3
        H      |                             |     H
        C      C                             C     C
      /8 \   /1 \                          /1 \  /8 \
   HC7    C     2C—NO + H2N—C2      C     7CH
    |     |      |                   |      |      |     = H2O +
   HC6    C     3CH                 HC3     C     6CH
      \5 /  \4  /                      \4 /  \5  /
        C      C                         C     C
        H      |                         |     H
              CH3                       CH3
```

(¹) Ne abbiamo verificato l'identità esaminando i caratteri della base libera e del suo composto acetilico e trasformandola coll'acido nitroso nel dimetil-naftol.

```
            CH3              CH3
       H     |                |    H
       C     C                C    C
      /8\   /1\              /1\  /8\
  HC7    C     2C—N=====N—C2    C    7CH
+  |     |     |           |    |     |
  HC6    C     3CH        HC3   C    6CH
      \5/   \4/              \4/  \5/
       C     C                C    C
       H     |                |    H
            CH3              CH3
```

Se ne forma anche perciò uua porzione nella riduzione del nitroso-derivato.

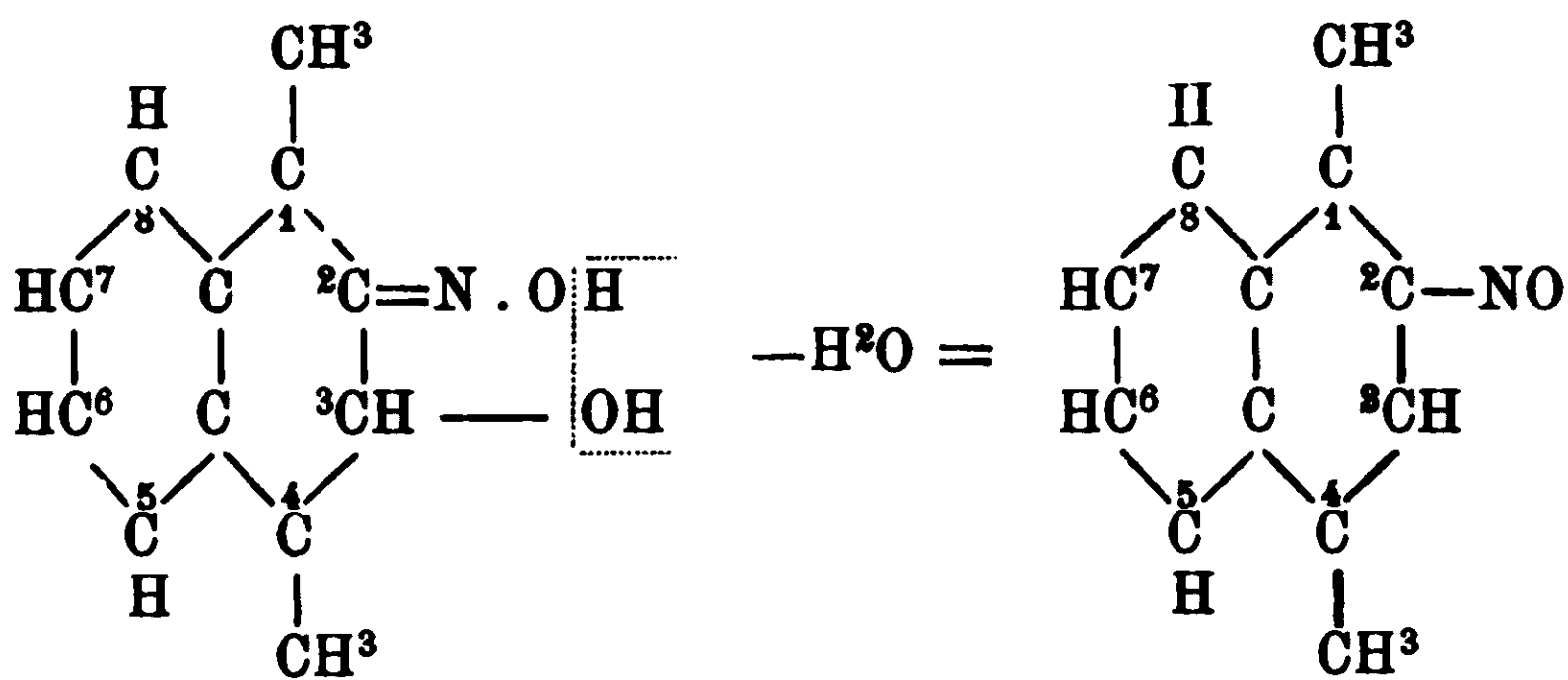
L'azo-dimetil-naftalina sopra indicata è identica a quella che si forma insieme d'acido ftalico nell'ossidazione della dimetil-naftilammina (1-4-3) col permanganato potassico.

Queste reazioni che provono evidentemente la presenza del gruppo NO nel composto verde, sono altresì d'accordo colla struttura da noi assegnata all'ossi-dimetil-naftol, perchè, se il gruppo CO in esso contenuto non fosse nella posizione 2 vicino al gruppo CH.OH (posizione 3), avremmo dovuto ottenere invece per riduzione del nitroso-composto un'ammina ed un azo-composto isomeri, ma non identici, a quelli derivanti dalla sostituzione dell'OH del dimetil-naftol (1-4-3).

La nitroso-dimetil-naftalina proviene dunque dall'ossima per eliminazione di acqua, nel modo indicato dal seguente schema:

```
          CH3                                     CH3
     H     |                                 H     |
     C     C                                 C     C
    /8\   /1\                               /8\   /1\
HC7    C     2C=N.O|H                   HC7    C     2C—NO
 |     |     |     |        —H2O =       |     |     |
HC6    C     3CH ——|OH                  HC6    C     3CH
    \5/   \4/                               \5/   \4/
     C     C                                 C     C
     H     |                                 H     |
          CH3                                     CH3
```

Bis-nitroso-dimetil-naftalina

$C^{24}H^{22}N^{2}O^{2}$.

Come abbiamo accennato la nitroso-dimetilnaftalina per riscal-

damento dopo la fusione si trasforma in una massa rosso-bruna. In tale massa è contenuta in quantità predominante la sostanza che descriveremo, la quale si può estrarre e depurare per cristallizzazione frazionata dall'alcool e dall'etere.

Si riesce meglio ad ottenerla nel modo seguente:

1 grammo di nitroso-dimetil-naftilina si scioglie a freddo nella quantità necessaria di alcool a 99°, vi si aggiunge 2 cc. di una soluzione alcoolica di potassa; il colore della soluzione da verde si va mutando in giallo ed in arancio e si vien formando in precipitato rosso-arancio che si raccoglie dopo 12 ore. Si lava con alcool e acqua, e per cristallizzazione frazionata dall'alcool bollente si separa la bis-nitroso-dimetil-naftalina da un'altra materia gialla che rimane nelle acque madri [1].

La bis-nitroso-dimetil-naftalina cristallizza in agbi lucenti di color arancio, fonde, senza apparente alterazione, a 174-175° in un liquido rosso, è solubile più a caldo che a freddo nell'alcool, nell'etere, nel benzol e nell'acido acetico; è quasi insolubile nell'acqua.

Ha la medesima composizione elementare della nitroso-dimetil-naftalina da cui deriva [2], ma ha un peso molecolare doppio determinato col metodo ebolliscopico in soluzione benzolica [3]. Le abbiamo dunque assegnata la formola doppia $C^{24}H^{22}N^2O^2$ e la chia-

[1] La materia gialla cristallizza in laminette giallo-d'oro, fusibili a 205°, poco solubili nell'etere. Dalle analisi sembra che essa derivi dalla nitroso-dimetil-naftalina per eliminazione di acqua; però ci riserbiamo di pronunciarci sulla sua composizione, quando potremo essere sicuri della sua purezza; poichè dubitiamo che essa sia un miscuglio di due sostanze molto rassomiglianti nei loro caratteri fisici.

[2] Gr. 0,2176 di bis-nitro-socomposto (seccato a 100°) hanno dato gr. 0,6200 di CO^2 e gr. 0,1245 di H^2O.

Gr. 0,3066 hanno dato cc. 20,8 di azoto misurato a 24° e 758,8 mm.

	calcolato per $C^{24}H^{22}N^2O^2$	trovato
C	77,84	77,70
H	5,95	6,35
N	7,56	7,58

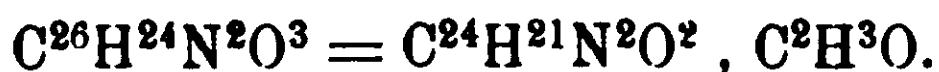
[3] Determinazione ebulliscopica del bis-nitroso-composto.

	I.	II.
Concentrazione	1,52	3,96
Innalzamento	0°,10	0°,272
Coefficiente d'innalzamento	0°,0658	0°,0687
Peso molecolare (teoretico 370)	406	388

meremo perciò *bis-nitroso-dimetil-naftalina*, sinchè non potremo dimostrarne la struttura.

Essa dà bollita con un grande eccesso di anidride acetica un *composto mono-acetilico,* il quale si depura per ripetute cristallizzazioni dall' alcool; è una polvere cristallina bianca, che ingiallisce alla luce anche diffusa, fonde a 182⁰ ed è solubile nell'acido acetico e nell'alcool.

All'analisi (1) ha dato risultati concordanti colla formola

$$C^{26}H^{24}N^{2}O^{3} = C^{24}H^{21}N^{2}O^{2}, C^{2}H^{3}O.$$

Questo mono-acetil-derivato conferma la formola doppia della bis-nitroso-dimetil-naftalina, dedotta col metodo ebolliscopico, e dimostra che nella condensazione di due molecole di nitroso-dimetil-naftalina si è formato un ossidrile.

La bis-nitroso-dimetil-naftalina si trasforma in una sostanza bianca per azione dell'idrato potassico nelle condizioni seguenti:

Si scalda la soluzione in alcool assoluto, di p. 1 di bis-nitroso-composto e 3 di potassa, sinchè il colore da arancio passa ad un giallo-chiaro persistente; quindi si elimina l'alcali con anidride carbonica, che lo precipita allo stato di carbonato; si svapora l'alcool, si lava il residuo con etere e si cristallizza più volte dall' alcool.

La nuova sostanza cristallizza in mammelloni bianchi, che si alterano a 180⁰ prima di fondere.

All'analisi dà risultati che corrispondono alla formola $C^{24}H^{20}N^{2}O$ (2),

(1) Gr. 0,2336 d'acetil-composto hanno dato gr. 0,6499 di CO^2 e gr. 0,1225 di H^2O.
Gr. 0,3036 d'acetil-composto hanno dato cc. 18,5 di azoto misurato a 22⁰ e 755 mm.

	calcolato per $C^{26}H^{24}N^{2}O^{3}$	trovato
C	75,73	75,85
H	5,82	5,82
N	6,79	6,85

(2) Gr. 0,2119 di sostanza bianca hanno dato gr. 0,6381 di CO^2 e gr. 0,10965 di H^2O.
Gr. 0,2012 hanno dato cc. 13,2 di azoto misurati a 16⁰,6 e 741,7 mm.

	calcoalto per $C^{24}H^{20}N^{2}O$	trovato
C	81,82	82,12
H	5,68	5,75
N	7,95	7,44

il che dimostra come essa derivi dalla bis-nitroso-dimetil-naftalina per eliminazione di una molecola d'acqua.

Riprenderemo lo studio della bis-nitroso-dimetil-naftalina e dei suoi derivati per interpetrarne la struttura.

Roma. Istituto Chimico della R. Università. Novembre 1895.

Considerazioni fotochimiche e termofotochimiche;

R. NAMIAS.

(*Giunta il 9 settembre 1895*).

Scopo di questo nostro lavoro si è quello di studiare scientificamente e in particolar modo dal punto di vista termochimico i principali fenomeni prodotti dalla luce sui quali si basa quel meraviglioso edificio che è la fotografia.

Nei fenomeni prodotti dalla luce si è sempre tenuto assai poco conto sin qui della relazione che esiste colla quantità di calore che interviene per produrre il fenomeno o che in esso si sviluppa. Vi sono è vero dei corpi per la cui decomposizione si richiede l'intervento di una quantità relativamente grande d'energia e che ciò nonostante mostrano alla luce una sensibilità molto maggiore che non altri corpi la cui decomposizione è meno endotermica o esotermica addirittura. Ma è pur anco certo che, dato un corpo sensibile, (capace cioè di trasformare l'energia luminosa in energia chimica) quando la semplice decomposizione è trasformata in reazione per la produzione della quale occorra una somma d'energia minore, l'azione della luce si fa sentire in grado maggiore e per lo più in grado tanto maggiore quanto più piccola è la quantità di calore occorrente per produrre la reazione.

Qualcuno è arrivato ad asserire che la luce non è capace di produrre fenomeni endotermici, ma solo fenomeni esotermici nei quali essa non può far altro che eccitare la reazione senza compiere per se stessa alcun lavoro.

Un esame un po' profondo dei principali fenomeni prodotti dalla luce sia in natura (decomposizione dell'acido carbonico nelle parti

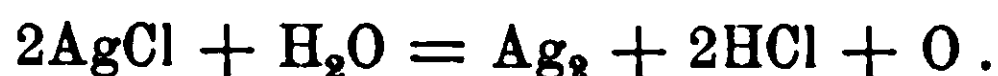
verdi delle piante a clorofilla) che nel campo della fotografia, ci sembra valga ad escludere completamente questa tesi, ma ripetiamo però che per uno stesso composto sensibile il cambiamento delle condizioni termochimiche, ha un' influenza notevole sulla sua sensibilità.

Quei corpi che facilitano la decomposizione alla luce delle sostanze sensibili sono dette con linguaggio fotografico sensibilizzatori chimici. Da quanto abbiamo detto precedentemente risulta che l'effetto principale dei sensibilizzatori chimici si è quello di trasformare una decomposizione endotermica in una reazione esotermica o meno endotermica.

Pur ammettendo che la luce sia capace di produrre fenomeni endotermici, è certo però che i fenomeni endotermici costituiti da semplici decomposizioni non possono prodursi alla luce che in minimo grado. E questo deve attribuirsi specialmente al fatto che l'agente fisico che chiamiamo luce, a differenza degli altri agenti fisici calore ed elettricità, decompone i corpi, ma non ha per sè stessa la proprietà nè di eliminare nè di separare bene i prodotti della decomposizione come hanno rispettivamente gli altri due agenti fisici. Sicchè se qualcuno dei prodotti della decomposizione alla luce non ha per sè stesso la proprietà di eliminarsi con facilità, il che praticamente si verifica di rado, i prodotti della decomposizione stessa in presenza gli uni degli altri tendono a produrre la reazione inversa (esotermica) cioè la ricomposizione e si può dire quindi che una semplice decomposizione endotermica non può in generale che essere iniziata dalla luce. Se noi prendiamo il cloruro d'argento, uno dei composti più sensibili alla luce, e, dopo preparatolo allo stato di purezza assoluta, e dopo averlo fuso lo esponiamo alla luce in modo che nessuna sostanza capace d'avere azione su di esso sia presente (nemmeno il vapor d' acqua) noi non osserviamo alcuna decomposizione visibile. Si è perchè il cloro che si produce nella decomposizione delle prime particelle, assorbito dalla massa del cloruro d'argento, esercita un'azione contraria e si forma ben tosto uno stato d' equilibrio che la luce non può turbare.

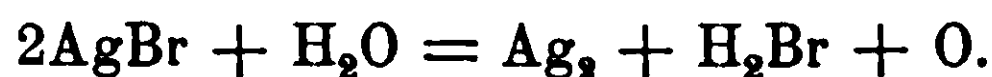
Che se invece vi è in presenza del vapor d'acqua il cloro combinandosi coll'acqua (tale facoltà di combinazione è esaltata in modo notevole dalla luce) dà acido cloridrico, e viene così tolta la ten-

denza alla produzione della reazione inversa. La reazione tra il cloruro d'argento e l'acqua in presenza della luce può esser rappresentata dall'equazione:

$$2AgCl + H_2O = Ag_2 + 2HCl + O.$$

Effettivamente non si libera dell'argento, perchè l'argento che si produce nella decomposizione si combina col cloruro d'argento ancora indecomposto per dare del sottocloruro d'argento, (Ag_2Cl) composto questo relativamente stabile alla luce e per la cui decomposizione alla luce il solo vapor d'acqua non basta più, ma è necessaria la presenza dei sensibilizzatori chimici più energici.

Il sottocloruro d'argento è un composto violetto e a provare la sua formazione sta tra gli altri anche il fatto che, trattando il cloruro d'argento decomposto dalla luce, con acido nitrico, nessuna particella d'argento si discioglie.

Il bromuro d'argento dà una reazione analoga

$$2AgBr + H_2O = Ag_2 + H_2Br + O.$$

Considerando le reazioni scritte dal punto di vista termochimico si nota che pel compimento del prima reazione occorrono 47,8 calorie, mentre per la seconda ne occorrono 51,1.

Se si considera poi inoltre che l'ossigeno allo stato nascente che si svolge può combinarsi con materie organiche che si trovano nell'aria o miste al sale d'argento (essendo la tendenza all'ossidazione delle materie organiche esaltata dalla luce) svolgendo in tale combinazione una certa quantità di calorie, l'energia occorrente pel compimento della reazione, viene a subire una ulteriore diminuzione e ad essere quindi notevolmente inferiore a quella che rappresenta l'energia che occorre per decomporre il cloruro e il bromuro di argento puro.

In due sensi quindi il vapor d'acqua agisce facilitando la decomposizione: in primo luogo toglie l'azione dell'alogeno che si produce nella decomposizione ed evita così che la decomposizione stessa si arresti all'inizio; in secondo luogo trasformando la decomposizione in una reazione per la quale la somma di lavoro chimico occorrente è minore, fa sì che minore sia la quantità di

energia luminosa che occorre e più facile quindi la decomposizione.

Ammesso che i sali aloidi d'argento (cloruro, bromuro e joduro) per l'analogia che tra essi esiste possiedano in egual grado la facoltà di trasformare l'energia luminosa in energia chimica, ci sembra importante studiare a quale causa possa attribuirsi la loro notevolmente diversa decomponibilità alla luce.

Abbiamo visto sopra che per produrre la reazione tra il bromuro d'argento e il vapor d'acqua occorre una quantità d'energia un po' maggiore che pel cloruro. Ma la differenza è così piccola (3,6 calorie) che ad essa non può attribuirsi importanza.

È a ritenersi invece che alla maggior facilità che ha l'acido bromidrico, (nelle condizioni in cui si trova) rispetto all'acido cloridrico a decomporsi per azione della luce, debba attribuirsi la minor decomponibilità del bromuro. Perchè se l'acido bromidrico tende a decomporsi, il bromuro d'argento tende a ripristinarsi a la decomposizione del bromuro stesso procede quindi stentata e non può avanzare molto.

Pel joduro d'argento la difficoltà di decomposizione alla luce in presenza del vapor d'acqua è ancora assai maggiore che pel cloruro e bromuro. Anche in questo caso alla decomponibilità alla luce dell'acido jodidrico che si forma nella reazione, è da attribuirsi la molto minor sensibilità, e non alla maggior quantità d'energia richiesta per la decomposizione, essendo tale differenza in più relativamente assai piccola. È noto del resto che l'acido jodidrico anche da solo disciolto nell'acqua si decompone alla luce dando del jodio, e che anche i joduri e tutti i composti di jodio in generale risentono più o meno l'azione della luce. Ed è per quest'ultimo fatto che sul joduro d'argento, non solo il vapor d'acqua, ma anche ogni altro corpo capace di trasformare il jodio in joduro o in un composto d'altro genere, non esercitano un'azione sensibilizzatrice apprezzabile.

Il cloruro, il bromuro e il joduro d'argento sono tutti e tre usati largamente nella tecnica fotografica, ma si può dire che per ognuno di essi si mette a profitto la proprietà che esso possiede in massimo grado rispetto agli altri due.

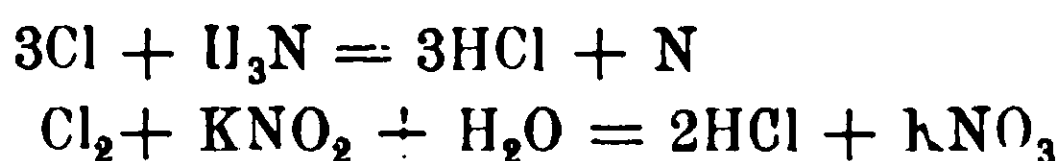
Così il cloruro d'argento possiede in massimo grado la proprietà di decomporsi alla luce; la sua decomposizione può procedere tanto oltre da dare immagini ben distinte e si utilizza quindi il cloruro

di argento per ottenere immagini per stampa diretta alla luce. Praticamente però non s'adopera mai il cloruro d'argento solo, ma misto ad altre sostanze che agiscono da sensibilizzatori chimici, le quali avendo gran tendenza ad appropriarsi il cloro che si svolge nella decomposizione la facilitano assai e inoltre fanno sì che la decomposizione stessa invece di arrestarsi quasi dopo formatosi il sottocloruro, possa procedere assai più oltre ottenendosi così una intensità notevolmente maggiore dell'immagine.

Le sostanze cui si ricorre più di frequente sono l'ammoniaca, il nitrito di potassa, il nitrato d'argento e ancora certi sali d'argento ad acido organico, specialmente il citrato, il tartrato, il lattato d'argento, come pure qualche altro composto d'argento specialmente l'albuminato.

Vediamo le reazioni che si producono tra il cloro che si svolge nella decomposizione alla luce del cloruro d'argento e i sensibilizzatori chimici indicati.

Per l'ammoniaca e pel nitrito le reazioni probabili sono rispettivamente le seguenti:

$$3Cl + H_3N = 3HCl + N$$
$$Cl_2 + KNO_2 + H_2O = 2HCl + KNO_3$$

In entrambe queste reazioni si svolge una quantità di calore che è maggiore di quella assorbita nella decomposizione del cloruro d'argento, sicchè la luce in presenza di tali sensibilizzatori non fa che provocare una reazione esotermica e si può ritenere quindi che agisca solo come agente eccitatore.

Torna però qui opportuno stabilire una distinzione tra il caso in cui la luce agisce da eccitatore in una combinazione esotermica o in una reazione che, pure essendo esotermica, è costituita però dal complesso di decomposizioni endotermiche e combinazioni esotermiche. Nel primo caso (chesi verifica per esempio nella combinazione del cloro coll'idrogeno, la luce agisce da eccitatore in tutto il senso della parola; non vi è bisogno d'ammettere che nessuna minima quantità d'energia luminosa sia assorbita e trasformata in lavoro chimico.

Ma nel caso invece in cui si tratti di reazione, essendo la reazione subordinata alla decomposizione endotermica del composto

sensibile, si deve ammettere che nel primo istante una certa quantità d'energia luminosa sia assorbita e trasformata in energia chimica e che in seguito la luce agisca come eccitatore soltanto, essendo l'energia necessaria al proseguimento della reazione sviluppata nell'azione dei prodotti della decomposizione sul sensibilizzatore chimico presente.

Ed ora vediamo in che modo si può intendere che agiscano i sensibilizzatori chimici a base d' argento che sono quelli più comunemente usati nella pratica, perchè permettono d' ottenere le immagini più intense.

Pel nitrato d'argento si suole dire nei trattati di chimica fotografica che agisce da sensibilizzatore pel fatto che si appropria il cloro ripristinando il cloruro d'argento, il quale è poi a sua volta decomposto.

Tale spiegazione non sembra esatta; il fenomeno è ben più complesso di quanto sembri; e in esso vapor d' acqua e la materia organica hanno un'azione considerevole. Il vapor d'acqua trasforma il cloro in acido cloridrico il quale agisce allora sul nitrato d'argento trasformandolo con gran facilità in cloruro. La materia organica si può intendere agisca in due modi: o trasformando il cloro in acido cloridrico, o ossidandosi per effetto dell'ossigeno che si svolge nella reazione seguente:

$$Cl + AgNO_3 = AgCl + NO_2 + O$$

reazione che per sè stessa è endotermica, ma che diviene esotermica quando si suppone avvenga in presenza di qualche materia organica capace di essere ossidata dall' ossigeno che si svolge, e di assorbire eventualmente anche il composto NO_2.

Oltre queste reazioni altre ancora si può ritenere che avvengano. Il nitrato di argento anche allo stato puro mostra una lieve sensibilità alla luce; in presenza del sottocloruro d'argento e della materia organica la tendenza a decomporsi viene ad aumentare assai, e in tale decomposizione si possono formare sia dei composti di riduzione (nitrito d'argento o altro) suscettibili di assorbire con gran facilità il cloro, e capaci quindi di agire da sensibilizzatori energici sul cloruro di argento, sia dell' argento metallico che va ad aumentare l'intensità dell'immagine.

Abbiamo accennato sopra che il sottocloruro d'argento agisce probabilmente anch' esso da riduttore sul nitrato di argento. In tale azione il sottocloruro si trasforma forse in ossicloruro (Ag_2OCl) composto che alcuni vorrebbero si formasse nell' azione della luce sul cloruro di argento.

Carey Lea ha provato essere tale supposizione non conforme al vero, e noi riteniamo che questo ossicloruro, la cui esistenza sembra provata da molte ricerche accurate, non possa formarsi che per azione del sottocloruro sul nitrato di argento in presenza della luce.

Risulta da quanto abbiamo detto che molte e complicate debbono essere le reazioni che si producono quando si espone alla luce una carta la cui superficie contenga cloruro e nitrato d' argento. La somma algebrica delle calorie che rappresentano il lavoro consumato o prodotto nei singoli fenomeni è certamente positiva; l'insieme di queste reazioni costituisce quindi un complesso fenomeno esotermico, che può avvenire alla luce assai più facilmente che non la semplice decomposizione endotermica del cloruro di argento.

Ed ora vediamo come si comportino alla luce le miscele di cloruro di argento e citrato, tartrato o albuminato di argento.

Specialmente la miscela di cloruro di argento con citrato o albuminato di argento è largamente impiegata nella pratica e si può dire che una gran parte delle carte sensibili contengono uno di questi miscugli.

Il citrato di argento e in generale tutti i sali di argento ad acido organico mostrano una sensibilità alla luce che è inferiore a quella del cloruro di argento, ma anche impiegati soli danno in un tempo sufficientemente lungo un' immagine molto intensa, e assai più intensa di quella che può fornire il cloruro di argento puro. Nella decomposizione alla luce è a ritenersi che si formino nel primo periodo dei sottosali di argento colorati insieme ai composti organici di riduzione. e che in seguito si liberi dell' argento metallico. La decomposizione dei sali organici d'argento in argento ed altri composti deve ritenersi sia in generale esotermica; in ogni caso i corpi che si producono nella decomposizione non hanno più la proprietà di agire sull'argento e per questo appunto la decomposizione può procedere assai oltre. Praticamente i sali di argento ad acido organico non si adoperano mai da soli causa la lentezza

con cui anneriscono, ma sempre insieme a cloruro di argento. Un tal miscuglio ha la proprietà di annerire rapidamente e di dare immagini di grande intensità quali occorrono nella pratica. Il cloro che si libera nella decomposizione del cloruro di argento è assorbito energicamente dal citrato di argento e dai suoi derivati di riduzione e si ripristina così continuamente del cloruro d'argento, finchè tutto il sale organico non sia stato decomposto. Per gli altri composti organici di argento succede una cosa analoga.

Ed ora veniamo al bromuro di argento.

Abbiamo detto che la decomposizione diretta del bromuro d'argento alla luce si produce con gran difficoltà. Invece il bromuro di argento preparato in ispeciali condizioni risente in sommo grado l'azione di una minima quantità di luce, non già decomponendosi visibilmente, ma modificando l'assetto molecolare in modo da essere poi con una facilità notevolmente maggiore decomposto dagli agenti riduttori (ossalato ferroso, pirogallol ecc.).

Il bromuro di argento che gode di questa meravigliosa proprietà si ottiene trattando una soluzione mista di gelatina e bromuro di potassio (contenente un eccesso di tale bromuro) con una soluzione ammoniacale di argento e riscaldando poi per qualche ora a 40–50^0 la miscela e, dopo rappresa, lavandola a fondo.

Si ha in tal modo la così detta emulsione alla gelatina-bromuro di argento che stesa sulle lastre di vetro e lasciata seccare, dà uno strato capace di fornire in seguito ad una minima esposizione alla luce un'immagine latente; così appunto chiamasi quell'immagine invisibile che si rivela con successivi trattamenti.

Si suole dire in generale che l'immagine latente si forma porchè la minima quantità di luce che va a colpire lo strato, turba quell'equilibrio instabile in cui si trovano le molecole di bromuro d'argento. Ciò è inesatto; le molecole di bromuro di argento si trovano in un equilibrio stabile, che può conservarsi per un tempo indefinito se nessuna causa esterna sotto forma di agente fisico (calore, luce o elettricità) o di forza meccanica (pressione) o di agente chimico viene a turbarlo. È instabile l'equilibrio della miscela gazosa di cloro e idrogeno in cui l'azione diretta del sole che agisca per un istante sopra un punto di essa, provoca la com-

binazione istantanea del cloro coll'idrogeno in tutta la massa. Qui si può dire che l'impulso in un punto turba l'equilibrio di tutta la massa; invece nel bromuro di argento l'effetto si manifesta nei soli punti ove la luce agisce ed è perfettamente proporzionale alla quantità di energia luminosa che ha agito, purchè però la quantità di luce non aumenti oltre un certo limite dopo il quale, per un fenomeno, chiamato solarizzazione, non ancora spiegato, ma che non può infirmare le nostre conclusioni, la tendenza del bromuro di argento a decomporsi per azione dei riduttori diminuisce invece di aumentare.

È dunque a ritenersi che nel produrre l'immagine latente la luce sia assorbita compiendo un vero lavoro che, per quanto minimo, andrà pur sempre a diminuire il lavoro totale necessario per decomporre il bromuro di argento che non ha subito l'azione d'alcuna energia.

È opinione di molti che la formazione dell'immagine latente sia dovuta ad una vera e propria decomposizione del bromuro d'argento per effetto della luce, decomposizione che darebbe luogo alla formazione di un sottobromuro. Ma quest'ipotesi a noi sembra del tutto inverosimile.

Sta, è vero, il fatto che una soluzione di bromo può distruggere l'immagine latente; ciò avviene, si direbbe, perchè il bromo ripristina il bromuro di argento che la luce aveva decomposto. Ma in realtà se si pensa che per distruggere l'immagine latente basta una soluzione di bromo così diluita da portare alla conseguenza che gr. 0,25 di bromuro di argento avrebbero perduto meno d'un milionesimo di grammo di bromuro, si capisce che del sottobromuro, inteso come avente la formula Ag_2Br, non se ne potrebbe formare che una quantità assolutamente infinitesima alla superficie dello strato sensibile. E allora come spiegare il fatto che i riduttori riducono una quantità di argento infinitamente superiore a quella che corrisponderebbe al sottobromuro? E come l'immagine invece di restare alla superficie si estende in tutta la profondità dello strato sensibile? Ecco che coll'ipotesi della formazione di sottobromuro si è costretti ad ammettere che qualche azione fisica (ed elettrica in particolar modo) intervenga, e faccia sì che l'argento, che si riduce dal sottobromuro formatosi in minima quantità alla luce, provochi poi la riduzione anche del bromuro di

argento che la luce non ha modificato. Ma perchè tale azione, domandiamo noi, deve farsi sentire nella sola profondità dello strato e non lateralmente? E come l'effetto del riduttore può essere proporzionale all'intensità della luce che ha agito quando si ammette che l'argento che si riduce dal sottobromnro provochi la riduzione del bromoro d'argento in virtù di un'azione fisica, che può quindi ripetersi un numero indefinito di volte e dovrebbe quindi condurre sempre alla completa riduzione del bromuro d'argento?

Sono queste ragioni che ci sembrano del tutto convincenti ed altre ancora che per brevità omettiamo che ci hanno condotto ad escludere che l'immagine latente sia dovuta alla formazione di sottobromuro di argento.

Noi riteniamo invece che in tutta la profondità dello strato di bromuro di argento capace di subire l'azione riduttrice, si sia prodotta una modificazione molecolare nel bromuro stesso. Questa modificazione molecolare che dobbiamo ammettere sia endotermica, non si produce solo per effetto della luce, ma per effetto di qualunque energia. La modificazione molecolare del bromuro d'argento che costituisce l'immagine latente deve, secondo noi, considerarsi come una forma di passaggio che precede la decomposizione visibile del bromuro stesso. Infatti tutte le forme dell'energia (anche la forza meccanica come ha dimostrato Carey Lea) che agendo in grado assai limitato producono l'immagine latente, agendo in maggior copia producono un'immagine visibile. E, quanto all'azione del bromo sul bromuro di argento modificato che costituisce l'immagine latente, non può sembrare strano che come esso ha la facoltà di ripristinare il bromuro di argento decomposto dai riduttori, portandolo allo stato in cui è per così dire irriducibile, possa pure portare allo stesso stato il bromuro di argento che costituisce la immagine latente, il quale, pur non essendo per nulla decomposto ha fatto però un passo in questa via, predisponendosi alla decomposizione stessa.

Il cloruro di argento può esso pure fornire immagini latenti, ma praticamente per tale scopo uon si usa che assai di rado, perchè per produrre l'immagine latente nel cloruro d'argento occorre una quantità di luce notevolmente maggiore che pel bromuro. Si può dire che la trasformazione molecolare latente che subisce il cloruro di argento costituisce un fenomeno più endotermico che non la

trasformazione molecolare latente che subisce il bromuro d'argento e per prodursi richiede perciò l' intervento di una quantità notevolmente maggiore d'energia luminosa.

Non è detto però, che non si possa arrivare ad ottenere il cloruro di argento in uno stato tale in cui l'energia richiesta per la trasformazione molecolare latente sia uguale o minore che pel bromuro.

Prendiamo ora a considerare il joduro di argento.

Questo corpo è assai difficilmente decomponibile per azione della luce e resiste anche assai all' azione dei riduttori; non si presta quindi nè per dare immagini dirette alla luce, nè immagini latenti rivelabili dai riduttori. Esso gode però in grado notevolmente maggiore che non gli altri sali aloidi di argento la proprietà di subire alla luce una modificazione fisica o molecolare invisibile in seguito alla quale si rende atto a trattenere certi metalli messi in sua presenza allo stato di estrema divisione.

Il joduro di argento può quindi esso puro dare immagini latenti; ma, mentre l' immagine latente nel bromuro e cloruro di argento si rivela in seguito ad un' azione chimica riduttrice che ha per effetto la sottrazione di un elemento e precisamente dell' alogeno, nel joduro di argento invece si rivela in seguito ad uu'azione fisica di attrazione che ha per effetto l' addizione di un elemento metallico.

Nella daguerrotipia l' immagine latente formatasi alla luce in uno strato di joduro di argento cho ricopre una lamina di argento vien rivelata a mezzo dei vapori di mercurio che sono trattenuti solo dai punti illuminati.

Nel processo al collodio umido e al collodio secco l' immagine latente si rivela in seguito ad una deposizione di argento nei punti illuminati, argento che vien prodotto in seno al liquido in cui si trova la lastra a mezzo dell'azione di un riduttore (solfato di ferro o acido pirogallico) sopra nitrato di argento.

Abbiamo detto che la modificazione che subisce il joduro d' argento alla luce in seguito alla quale si rende atto ad attrarre certi elementi metallici è di natura fisica o molecolare; è a ritenersi essa sia analoga a quella che subiscono altre sostanze, allorchè in

seguito a certi trattamenti si rendono atte a trattenere i vapori di alcuni corpi.

Infatti dalle esperienze di Moser risulta che collocando sopra una superficie ben levigata di metallo o di vetro una moneta e lasciandovela per qualche tempo si può ottenere un'immagine latente della medesima che può essere rivelata esponendo la lastra ai vapori di alcune sostanze come sarebbero quelli dell'acqua, del mercurio, dell'jodio ecc.

L'immagine latente si produce anche se la moneta è tenuta a breve distanza dalla lastra e non a contatto di essa. Anche esponendo alla luce intensa la stessa lastra ben levigata si può poi cogli stessi vapori rivelare le parti che subirono l'azione della luce.

In questi casi sembra fuor di dubbio, che ad una modificazione fisica e molecolare delle particelle di metallo alla superficie della lastra sia dovuto il loro comportamento diverso rispetto ai vapori, e lo stesso non può a meno di essere anche pel joduro di argento.

Nella tecnica fotografia oltre ai sali di argento si adoperano anche alcuni altri sali o altre miscele sensibili e tra questi principalmente i sali ferrici e la miscela di bicromato di potassio o di ammonio con certe sostanze organiche.

Di sali ferrici o si usa il cloruro ferrico misto a certi acidi organici quali l'acido ossalico, l'acido tartarico o l'acido citrico o si usano invece i sali ferrici derivati da questi acidi cioè l'ossalato, tartrato o il citrato ferrico.

Il cloruro ferrico da solo, mostra un'assai lieve sensibilità all'azione della luce; la luce tende a decomporlo secondo l'equazione

$$Fe_2Cl_6 = 2FeCl_2 + Cl_2 ,$$

ma tale decomposizione non può avvenire che in minimo grado, perchè il cloro che si libera ha una gran tendenza a combinarsi al cloruro ferroso per ripristinare il cloruro ferrico. Ma quando noi mescoliamo al cloruro ferrico delle sostanze capaci di appropriarsi il cloro e trasformiamo così la semplice decomposizione endotermica in una reazione meno endotormica o esotermica, la decom-

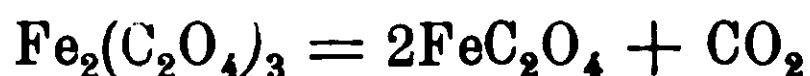
posizione del sale ferrico può avvenire rapidamente e completamente.

Tra tutte le miscele quella di cloruro ferrico con acido ossalico è la più sensibile alla luce. La reazione che si produce alla luce tra il cloruro ferrico e l'acido ossalico può essere rappresentata dall'equazione

$$Fe_2Cl_6 + H_2C_2O_4 = 2FeCl_2 + 2CO_2 + 2HCl \ .$$

Questa reazione è esotermica se si suppone avvenga in presenza dell'umidità, perchè in tal caso l'acido cloridrico che tende a formarsi, disciogliendosi può sviluppare una notevole quantità di calore, mentre è endotermica, se si suppone avvenga fuori dell'influenza del vapor d'acqua. Praticamente si verifica che in presenza dell'umidità la reazione scritta si produce anche spontaneamente, (benchè assai lentamente) mentre in ambiente perfettamente secco la miscela di cloruro ferrico e acido ossalico si conserva indefinitamente e solo l'intervento della luce o di un' altra forma dell'energia può produrre la reazione. Le considerazioni termochimiche spiegano dunque perfettamente la ragione di questo diverso comportamento.

Invece della miscela di cloruro ferrico e acido ossalico si adopera pure assai spesso praticamente l'ossalato ferrico, composto che ha la formula $Fe_2(C_2O_4)_3$. Questo composto che è stabile se sottratto all'azione della luce si decompone invece rapidamente per opera dell'energia luminosa dando dell'ossalato ferroso secondo l'equazione

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2FeC_2O_4 + CO_2$$

L'ossalato ferroso, che è un riduttore energico quando sia portato in soluzione, può poi operare la riduzione a metallo di alcuni sali metallici; per esempio può ridurre il cloruro platinoso ($PtCl_2$) il nitrato di argento e anche certi composti di mercurio come noi abbiamo constato in un nostro recente studio (fotochimica dei sali di mercurio–Photographische Correspondenz, Luglio 1895).

Se noi prendiamo un foglio di carta di buona qualità e a mezzo di un pennello ne spalmiamo la superficie con una soluzione concentrata di ossalato ferrico noi otteniamo una superficie sensibile

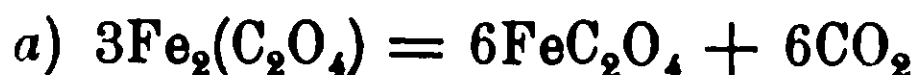
all' azione della luce. L' immagine che si forma alla luce è costituita da ossalato ferroso e può essere resa assai più intensa ponendo la carta entro certi liquidi contenenti un sale metallico riducibile e altri corpi che facilitino la dissoluzione dell' ossalato ferroso per sè stesso quasi insolubile (ossalati alcalini), o lo decompongano, trasformandolo in ossido o carbonato ferroso, composti che, sebbene insolubili, esercitano un'energica azione riduttrice.

La così detta carta al platino si ottiene spalmando la superficie della carta con una soluzione mista di ossalato ferrico e cloruro platinoso potassico ($PtCl_2 2KCl$).

Esponendo questa carta alla luce si forma nei punti illuminati dell'ossalato ferroso; ed immergendo poi la carta in una soluzione di ossalato di potassio, l'ossalato ferroso tende a portarsi in soluzione e riduce allora immediatamente il sale di platino che si trova sulla carta mescolato ad esso trasformandolo in platino metallico. L'immagine che era appena visibile diviene dopo un tale trattamento intensamente nera. Anche in presenza della sola umidità può avvenire la riduzione del sale di platino per opera dell' ossalato ferroso, ma in tal caso la riduzione invece di essere immediata è lentissima causa appunto l'insolubilità dell'ossalato ferroso.

Le reazioni che avvengono nella carta al platino sono le seguenti.

Alla luce l' ossalato ferrico si decompone in ossalato ferroso e acido carbonico:

$$a)\quad 3Fe_2(C_2O_4) = 6FeC_2O_4 + 6CO_2$$

L'ossalato ferroso riduce poi il sale di platino e si formano ancora dei sali ferrici

$$b)\quad 6FeC_2O_4 + 3PtCl_2 = 2Fe_2(C_2O_4)_3 + Fe_2Cl_6 + 3Pt$$

Praticamente si verifica che una carta spalmata con una soluzione di ossalato ferrico tenuta all' oscuro si conserva indefinitamente inalterata; la decomposizione dell' ossalato ferrico secondo l'equazione *a*) è probabilmente endotermica. Non possiamo affermarlo con sicusezza non essendoci noti i calorici di formazione dell'ossalato ferrico e dell'ossalato ferroso.

Invece una carta spalmata con soluzione mista di ossalato ferrico e cloruro platinoso si conserva bene all'oscuro se tenuta al riparo ogni traccia di umidità; invece tenuta in un ambiente che contenga anche una minima quantità di vapore, si altera in breve tempo. In tal caso si producono entrambe le reazioni *a*) e *b*), il cui complesso è certamente esotermico. Per avere la reazione che risulta dal complesso delle due *a*) e *b*) basta che sommiamo membro a membro le due equazioni *a*) e *b*); otterremo

$$c)\ Fe_2(C_2O_4)_3 + 3PtCl_2 = Fe_2Cl_6 + 6CO_2 + 3Pt\,.$$

Benchè in presenza dell' umidità la quantità di calore dovuta alla reazione *c*) sia maggiore pel fatto che il cloruro ferrico sciogliendosi svolge una considerevole quantità di calore, è però a ritenersi che tale reazione sia in ogni caso esotermica, e se si produce solo in presenza dell'umidità, si è perchè solo allo stato disciolto l' ossalato ferrico e il sale platinoso possono reagire uno sull'altro.

Anche in altre carte e precisamente nelle carte per la riproduzione dei disegni (cianografiche ed eliografiche) si mette a profitto la sensibilità dei sali ferrici alla luce. La debole immagine costituita dal sale ferroso prodottosi sotto l'azione della luce, può poi essere resa intensamente azzurra a mezzo di ferricianuro potassico disciolto, il quale dà del ferricianuro ferroso; in tal caso si ottiene un'immagine negativa del disegno.

Volendo invece un' immagine positiva si tratta la carta esposta alla luce con soluzione di acido gallico che agisce solo nei punti della carta non illuminati, che contengono quindi ancora il sale ferrico; si produce in tal caso un gallato ferrico nero.

Per poter dire di aver preso in esame tutte le sostanze sensibili più importanti che si usano in fotografia, ci resta da considerare la miscela di bicromato alcalino e gelatina, miscela che per la sua estesissima applicazione nei processi fotomeccanici di stampa (fototipia, fotoincisione, fototipografia ecc.) ha praticamente grande importanza.

Quando sopra un foglio di carta o una lastra di vetro si stende

una soluzione di gelatina, e dopo ascriutto lo strato s'immerge la carta o la lastra in una soluzione di bicromato di potassiò o di ammonio (5 $^0/_0$) si ottiene dopo seccata una superficie che mostra una notevole sensibilità alla luce.

In pochi minuti le parti di questa superficie esposte alla luce si modificano in guisa, che la gelatina in corrispondenza ad esse perde la proprietà di gonfiarsi nell' acqna fredda e di sciogliersi nell'acqua calda.

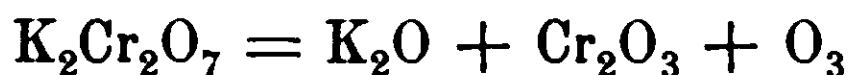
Trattando quindi con acqua calda lo strato esposto alla luce, si viene ad asportare la gelatina e il bicromato che non hanno subito l' azione della luce e si ottiene così un' immagine in rilievo, che può anche aversi colorata se prima di stendere la gelatina vi si è mescolato un qualche colore insolubile.

Quello che avviene alla luce tra il bicromato e la gelatina non si può stabilire con precisione.

Sta il fatto che il bicromato si riduce ossidando parzialmente la gelatina, e i composti di riduzione del bicromato conciano come si suol dire la gelatina e la rendono insolubile. L'azione insolubilizzante che esercita sulla gelatina il bicromato è maggiore di quella che esercitano sulla gelatina stessa i sali di cromo. Ciò è da attribuirsi con molta probabilità, sia alla diversità del composto di cromo che agisce da materia conciante nei due casi, sia all'azione ossidante che interviene nel caso che si usa il bicromato, ossidazione che concorre essa pure ad insolubilizzare la gelatina. I sali di cromo, solfato, acetato, cloruro ecc. insolubilizzano tutti la gelatina ma in grado diverso secondo la tendenza a decomporsi.

La sostanza che si fissa sulla gelatina insolubilizzandola è ossido di cromo (Cr_2O_3) o un sale basico di cromo.

Nel caso del bicromato non sembra che l' azione della luce lo riduca secondo l'equazione

$$K_2Cr_2O_7 = K_2O + Cr_2O_3 + O_3$$

o per lo meno se questa reazione si produce non è la sola. Noi riteniamo che altri composti di cromo di un grado di ossidazione intermedio tra l'acido cromico e l'ossido di cromo si formino nella riduzione del bicromato, composti che insolubilizzano la gelatina più energicamente che non faccia l' ossido di cromo; tra questi il

composto Cr_3O_6 che può anche riguardarsi come un cromato basico di cromo ($Cr_2O_3CrO_3$).

L'azione del bicromato sulla gelatina si produce, abbiamo detto, assai rapidamente sotto l'influenza della luce. Tale azione si produce però, benchè in modo relativamente assai lento , anche nell'oscurità; ciò prova che la reazione che avviene è esotermica e in essa la luce non ha che un'influenza eccitatrice. La reazione del bicromato sulla gelatina presenta però una particolarità importante.

Dopo una brevissima esposizione alla luce l'azione del bicromato sulla gelatina continua in modo abbastanza rapido anche all'oscuro. Questo fatte è analogo a quello che si osserva nel miscuglio gazoso di cloro e idrogeno. Tale miscuglio si conserva indefinitamente inalterato se tenuto sempre all'oscuro; ma dopo tenuto per qualche istante alla luce, ciò che provoca la formazione di una minima quantità di acido cloridrico, la combinazione dei due gaz prosegue in modo relativamente rapido anche all'oscuro.

Questo fatto della continuazione all' oscuro di un fenomeno iniziato dalla luce, non può prodursi che nei fenomeni esotermici e l'azione della luce in tal caso è comparabile a quella del calore in certi fenomeni esotermici. Così un fiammifero acceso può iniziare la combustione di una catasta di legna e la combustione procede poi da sola.

Si deduce da quanto abbiamo detto ultimamente che un fenomeno chimico che iniziato dalla luce continua all' oscuro non può a meno di essere esotermico, mentre nei fenomeni chimici endotermici cessando la luce deve necessariamente cessare anche la produzione del fenomeno.

L'energica azione insolubilizzante del bicromato in presenza della luce si fa sentire non solo sulla gelatina ma anche su altre sostanze tra cui l'albumina, la gomma, la destrina, lo zucchero ecc. Ed anche le miscele di bicromato colle sostanze indicate sono talvolta usate nella tecnica fotografica.

Ora che siamo giunti alla fine del nostro studio chimico e termochico dei principali fenomeni prodotti dalla luce e applicati nella tecnica fotografica riepilogheremo le considerazioni più importanti che dal nostro studio si deducono :

— La luce può produrre fenomeni endotermici ed esotermici.

— La luce non può produrre in generale che in grado assai limi-

tato fenomeni costituiti da semplici decomposizioni endotermiche.

— La mescolanza al corpo sensibile di altri corpi capaci di reagire esotermicamente con qualcuno dei prodotti della decomposizione facilita la decomposizione del corpo stesso. Tali corpi che facilitano la decomposizione del corpo sensibile sono detti sensibilizzatori chimici.

— I sensibilizzatori chimici devono essere scelti in guisa che diano coi prodotti della decomposizione dei corpi insensibili o assai poco sensibili all' azione della luce; altrimenti la decomposizione principale è ostacolata. Fa eccezione il caso in cui, come uei composti di argento si adoperi come sensibilizzatore un altro sale dello stesso metallo; in tal caso si forma un corpo sensibile ma lo stesso che si era decomposto. Questo ripristinamento del corpo sensibile fa sì che si arrivi ad ottenere praticamente un' immagine più intensa.

— Nei fenomeni esotermici la luce agisce solo come eccitatatore, mentre nei fenomeni endotermici (sia pure quello minimo che si produce nella formazione dell'immagine latente) essa compie un vero lavoro.

— Un fenomeno che iniziato dalla luce continua all'oscuro non può a meno di essere esotermico; i fenomeni endotermici invece si arrestano quando cessa l'azione della luce.

Brevi osservazioni sulla nota dei signori Fr. Mahla e Ferd. Tiemann: Zum Abbau der Camphersäure;

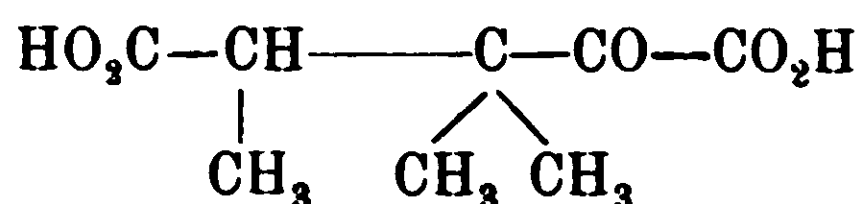
di L. BALBIANO.

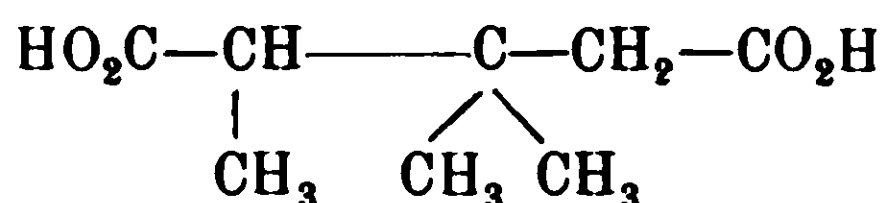
(*Giunta il 19 gennaro 1896*).

I signori Fr. Mahla e Ferd. Tiemann in un lavoro di revisione, pubblicato nell'ottobre passato [1], sui prodotti di ossidazione dell'acido canforico coi diversi ossidanti, si occupano pure con uno

[1] Berl. Berich. T. 28, p. 2151.

speciale interesse dei diversi prodotti che ottenni ossidando l'acido canforico col permanganato potassico in soluzione alcalina ed alla temperatura ordinaria [1]. Essi hanno ripetuto esattamente parte delle mie esperienze ed hanno naturalmente ottenuto identici risultati; però i due egregi chimici succitati ritengono che l' acido $C_8H_{12}O_5$, prodotto principale dell'ossidazione, sia un'acido acetonico e precisamente il metil-2-dimetil-3-pentanon-4-diacido

```
HO2C—CH———C—CO—CO2H
      |      / \
     CH3  CH3  CH3
```

Quest'acido per riduzione con acido jodidrico dà l'acido lattonico $C_8H_{12}O_4$ ed il dicarboacido saturo $C_8H_{14}O_4$, che per ulteriore ossidazione dando acido dimetilsuccinico asimmetrico, supposi essere il metil-2-dimetil-3-pentandiacido [2]

```
HO2C—CH———C—CH2—CO2H
      |      / \
     CH3  CH3  CH3
```

Non è però ancora indiscutibilmente dimostrato che veramente l' acido $C_8H_{14}O_4$ abbia questa costituzione ed a questo proposito debbo aggiungere che in questi ultimi mesi il signor W. H. Perkin *junior* [3] ha ottenuto con diversi modi sintetici l' acido in parola ed ha avuto la cortesia di mandarmi un piccolo campione dei suoi preparati per un'esame di confronto col mio, e queste esperienze, che non sono ancora terminate, condurranno, almeno lo spero, alla soluzione del problema che sarà un dato importante per la costituzione dell'acido canforico e della canfora.

L'avere io ottenuto due anni fa dall' acido $C_8H_{12}O_5$ un derivato benzoilico ed acetilico, e non avendo dati per ammettere od escludere che esso acido fosse un composto ciclico od a catena di carbonio aperta, anzi propendendo per la prima ipotesi, tanto per l'origine come per il fatto, allora riconosciuto, che esso non pos-

[1] Rend. Acc. Lincei vol. II, sem. II, 240. — Idem vol. I, p, 278. — Beri. Berich. T. 27, d. 2183.

[2] Beri. Berich. T. 28, p. 1507.

[3] Comunicazione privata.

sedeva numero di jodio, ammisi che il quinto atomo di ossigeno fosse sotto forma di ossidrile alcoolico. Se i due egregi chimici Tedeschi avessero avuto la pazienza di aspettare la pubblicazione della memoria in esteso che farò fra breve in questo giornale, si sarebbero convinti che in seguito alla supposizione che l'acido $C_8H_{14}O_4$ sia acido trimetilglutarico, ed al fatto che l'acido $C_8H_{12}O_4$ è un acido lattonico, anch'io non credo più all'esistenza di un' ossidrile alcoolico nell' acido $C_8H_{12}O_5$, ma per altri fatti che andrò brevemente esponendo, non posso nemmeno accettare l'ipotesi dei signori Mahla e Tiemann, ch'esso sia un acido acetonico, quantunque dia, secondo le loro esperienze, l' anidride trimetilsuccinica per riscaldamento alla temperatura di 170–220°.

Ho studiato con qualche dettaglio l' azione della p-bromofenilidrazina sull'acido $C_8H_{12}O_5$. Secondo i due citati autori l' idrossilamina dà con quest'acido un composto deliquescente e colla bromofenilidrazina un acido bromofenilidrazinico che, cristallizzato dall'acido acetico, fonde a 161–162°.

Se si scalda per 6 ore a ricadere frazioni di pesi molecolari di acido $C_8H_{12}O_5$ e p-bromofenilidrazina sciolti in doppio peso di acido acetico glaciale, si ottiene un liquido colorato in rosso, che col raffreddamento non deposita sostanza solida e che diluito con acqua separa un olio rosso, denso, vischioso, dal quale mediante soluzione in una miscela di etere acetico ed etere di petrolio (fraz. 60–70°) bollente si ebbe una piccola quantità di una sostanza cristallina, che fonde a 159° con decomposizione e dando un prodotto catramoso, colorato in un bel rosso-cremesi. La quantità di questa sostanza è minima; da 5 gr. di acido si ottenne gr. 0,3 di sostanza cristallina greggia. Coll'evaporazione spontanea del solvente rimase una sostanza della consistenza del miele, colorata in rosso-sporco, che, non presentando nessuna garanzia di purezza, non venne analizzata. La reazione ha lo stesso andamento se l'ebullizione viene protratta solo per 15 minuti; in questo caso non mi riuscì di separare quella piccola quantità di sostanza cristallizzata che poc'anzi ho accennato. In tutti e due i casi però la p-bromofenilidrazina aveva reagito completamente sull'acido $C_8H_{12}O_5$, perchè nella parte acquosa acida non mi fu più dato rinvenirne traccie.

Risultati differenti ottenni invece operando alla temperatura ordinaria, e nelle condizioni che passo a descrivere ho ripetutamente

ottenuto lo stesso prodotto adoperando quantità differenti, ben inteso nello stesso rapporto dei due corpi reagenti.

Gr. 2 di acido $C_8H_{12}O_5$ si trattarono con 3 gr. di acido acetico glaciale indi 1 a 2 cc. di acqua in modo da avere una soluzione limpida a freddo; d'altra parte si preparò una soluzione di 2 gr. di bromofenilidrazina in 5 gr. di acido acetico glaciale diluito col volume di acqua necessario per avere una soluzione limpida a freddo.

Le due soluzioni fredde si mischiarono e dopo tre o quattro minuti si ottenne un precipitato bianco giallognolo, cristallino, la cui formazione viene favorita dall'agitazione.

Si lavò ripetutamente il precipitato raccolto sopra un filtro con acqua fredda, per esportare l'acido acetico, indi con poco alcool a 90 $^0/_0$ freddo, e la polvere cristallina si asciugò dapprima fra carta indi si disseccò nel vuoto sull'acido solforioo.

L'analisi dimostrò che il composto così ottenuto è un prodotto di addizione

$$C_8H_{12}O_5 + C_6H_4BrN_2H_3 = C_{11}H_{19}BrN_2O_5 \quad .$$

Infatti si ebbero i risultati analitici seguenti:

	trovato		calcolato per	
			$C_{14}H_{13}BrN_2O_5$	$C_{14}H_{17}BrN_2O_4$
C	45,16	45,22	44,80	47,05
H	5,26	5,07	5,06	4,75
N	7,43	—	7,49	7,84

La sostanza è una polvere microcristallina di color bianco-giallognolo; fonde decomponendosi con sviluppo di gas alla temperatura di 146-147^0. È pochissimo solubile nell'alcool freddo ed insolubile nell'acqua. Essa si forma quantitativamente.

È un acido bibasico come lo dimostra il seguente saggio alcalimetrico.

Gr. 1,0555 di sostanza sospesa in acqua, si addizionò di una goccia di soluzione alcoolica di fenolftaleina, indi si aggiunse cc. 2,8 di soluzione normale di idrato sodico, cioè la metà della quantità calcolata supponendola un acido bibasico. Il liquido, dapprima colorato in rosso-viola, man mano che la soluzione dell'acido si compieva con blando riscaldamento, si scolorì, e rimane ancora

dell' acido indisciolto. Si aggiunse allora altri cc. 2,5 della stessa soluzione di soda normale. L'acido si sciolse quasi tutto ed il liquido si scolorì. Per ottenere una colorazione persistente si dovette adoperare altri cc. 0,3 di soluzione sodica ossia

In totale	cc. 5,6
Calcolato per acido bibasico	cc. 5,63

Nella saturazione avendo però riscaldato leggermente, si mise in libertà un po' di p–bromofenilidrazina che col raffreddamento cristallizzò. Allora si riscaldò la soluzione neutra per mezz' ora a bagno maria in piena ebollizione. Si depose una piccola quantità di p–bromofenilidrazina, quantità che aumentò col raffreddamento. Essa venne caratterizzata dall'aspetto caratteristico e dal punto di fusione 106–107°.

La soluzione neutra, filtrata, precipita coll'aggiunta di acido cloridrico fiocchi cristallini di una sostanza gialla, che l' analisi dimostrò essere il prodotto primitivo diminuito di una molecola di acqua. Questa sostanza fonde decomponendosi a 151–153°.

I dati analitici trovati concordano abbastanza bene con quelli calcolati per la formola $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$.

	trovato	calcolato
C	47,78	47,05
H	4,76	4,75

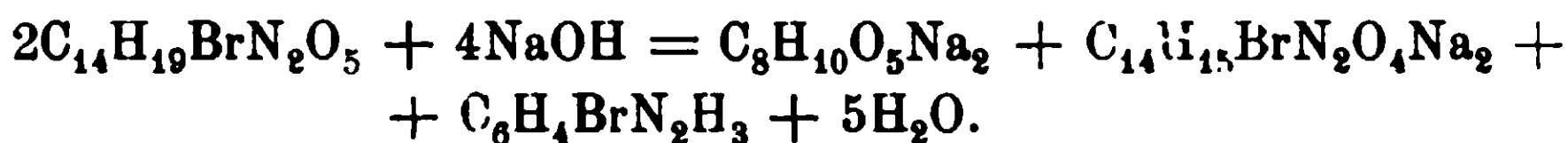
La soluzione acida filtrata si saturò esattamente con idrato sodico, indi si addizionò di 2 cc. di soluzione di cloruro di calcio al 30 % e si svaporò lentamente. Col riscaldamento si depositò il sale di calcio $C_8H_{10}O_5Ca$, $2H_2O$.

Analisi :

	trovato	calcolato
H_2O	13,67	13,74
Ca	17,58	17,69

La soluzione normale di idrato sodico ha dunque operato sul

composto di addizione la decomposizione, che si può rappresentare coll'equazione seguente:

$$2C_{14}H_{19}BrN_2O_5 + 4NaOH = C_8H_{10}O_5Na_2 + C_{14}H_{15}BrN_2O_4Na_2 + \\ + C_6H_4BrN_2H_3 + 5H_2O.$$

Se il composto di addizione si fa bollire con alcole assoluto fino a completa soluzione e si lascia svaporare la medesima, che ha assunto una colorazione giallo-rossa, spontaneamente alla temperatura ordinaria, si deposita una sostanza cristallina di un bel colore giallo-chiaro. L'analisi dimostra che questa nuova sostanza è nient' altro che la prima dalla quale si è eliminato per azione del leggero innalzamento di temperatura, una molecola di acqua. Infatti il nuovo composto disseccato nel vuoto sull' acido solforico presenta la seguente composizione :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{17}BrN_2O_4$
C	47,03	47,05
H	4,89	4,75
N	8,30	7,84

Questa sostanza ha la composizione di un bromofenilidrazone dell' acido $C_8H_{12}O_5$, ma, come si vedrà in seguito, non presenta la proprietà caratteristica degli idrazoni.

Essa cristallizza in piccoli aghetti microscopici gialli (il colore del cromato di potassio). È solubile nell'alcole anche a freddo ed insolubile nell'acqua. Fonde, decomponendosi alla temperatura di 153-154^0, dando un liquido giallo-rosso.

E un acido bibasico, come lo dimostra la seguente titolazione alcalimetrica.

Gr. 1,1296 di acido richiesero per la saturazione, servendosi come indice della fenolftaleina, cc. di soda normale.

trovato	calcolato
6,25	6,32

La soluzione del sale sodico neutro è leggermente colorata in giallo.

Sale di calcio, $C_{14}H_{15}N_2BrO_4Ca$, $2H_2O$.—Si ottenne aggiungendo alla soluzione neutra del sale sodico un eccesso di soluzione al 30 $^0/_0$ di cloruro di calcio. Si ebbe immediatamente un precipitato bianco cristallino che aumentò col riscaldamento. Si filtrò a caldo e si lavò il precipitato tre a quattro volte con piccola quantità di acqua bollente.

Analisi :

	trovato	calcolato
H_2O	8,59	8,35
Ca	9,99	10,12

È una polvere bianca cristallina poco solubile e difficilmente nell' acqua fredda, meno ancora nell' acqua bollente, perchè una soluzione satura a freddo s' intorbida col riscaldamento; perde le molecole di acqua di cristallizzazione in un essiccatore ad acido solforico. Riscaldato a 150^0 si decompone lentamente imbrunendo.

Se si riscalda il composto $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$ con un eccesso di soluzione acquosa di idrato baritico prolungando l'ebollizione in apparecchio a ricadere per un' ora, non si ha traccia di p-bromofenilidrazina ed il composto si separa quasi tutto inalterato precipitandolo con un leggero eccesso di acido cloridrico; solo una minima frazione di esso si resinifica.

Lo stesso risultato si ha con acido cloridrico diluito; gr. 5 del composto si riscaldarono per 6 ore in tubo chiuso alla temperatura di 110-120^0 con 15 cc. di acido cloridrico p. sp. 1,19 diluito con 10 cc. di acqua. Il contenuto del tubo si era rappreso in una sostanza resinosa di colore rossastro, immersa nella soluzione acquosa acida colorata in roseo. All' apertura del tubo si notò una debolissima pressione interna. La parte acquosa acida evaporata lasciò una traccia appena (gr. 0,2) di sostanza resinosa e non si potè rinvenire p-bromofenilidrazina.

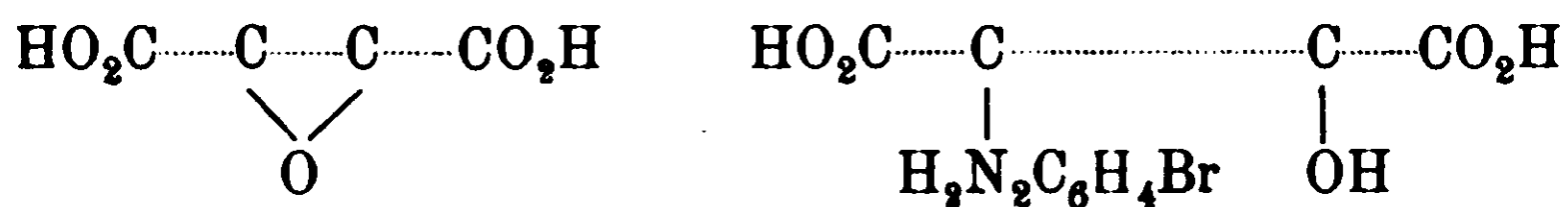
La parte resinosa riscaldata nuovamente con acido cloridrico p. sp. 1,19 per 6 ore a 150-160^0 in tubo chiuso si decompose profondamente dando delle resine nere, però nella soluzione acida non si potè verificare la presenza della p-bromofenilidrazina.

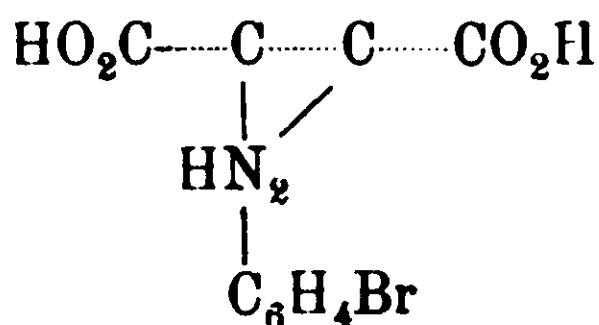
Questa sostanza non dà adunque la reazione caratteristica degli idrazoni, cioè non ripristina coll' idratazione l' acido $C_8H_{12}O_5$ e la

p-bromofenilidrazina ed è da notarsi che la sostanza è sempre un acido bibasico.

Le sostanze siroppose ottenute nei primi saggi fatti per studiare l'azione della bromofenilidrazina sull'acido $C_8H_{12}O_5$ si sciolgono negli idrati alcalini favorendo l' azione con leggero riscaldamento e da queste soluzioni, l' aggiunta di un leggero eccesso di acido cloridrico, precipita il composto $C_{14}H_{17}N_2BrO_4$ in fiocchi gialli. Questo fatto dimostra che quelle resine contengono anidridi di questo dicarboacido. Non ho però potuto seguire quantitativamente l'eliminazione dell'acqua dal dicarboacido, perchè pare che queste anidridi o si resinificano leggermente alla temperatura di formazione o si volatilizzano in piccola quantità.

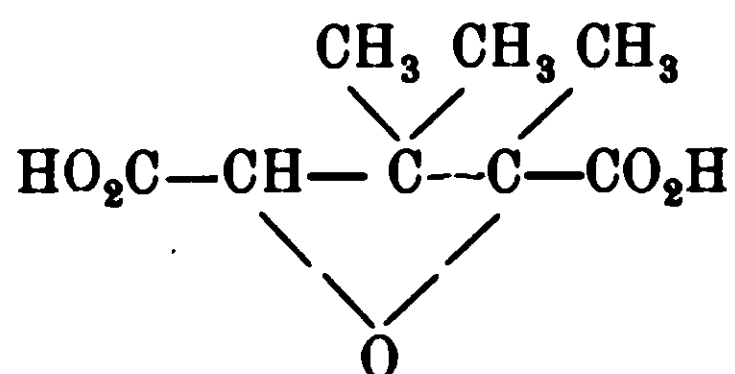
Riepilogando i fatti esposti risulta che la prima azione della p-bromofenilidrazina sull'acido $C_8H_{12}O_5$ è di dare a freddo un semplice composto di addizione. Ora la formazione di questo composto si spiega difficilmente ammettendo coi signori Mahla e Tiemann che l'acido in parola sia un acido acetonico, invece il fatto trova una spiegazione logica nell'ammettere che uno degli atomi di ossigeno dell'acido sia contenuto sotto forma di ossido alchilico

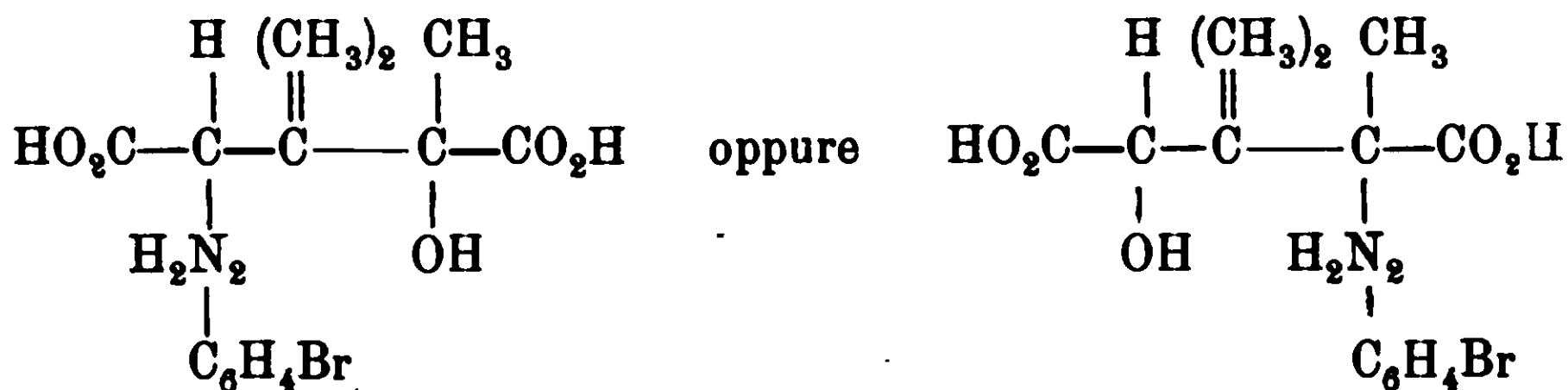
```
HO2C—C—C—CO2H        HO2C—C————————C—CO2H
      \ /                 |              |
       O               H2N2C6H4Br       OH
```

Un leggero riscaldamento basta per produrre l'eliminazione dell'acqua ed il nuovo composto conserva ancora la proprietà di acido bibasico

```
HO2C—C—C—CO2H
     | /
    HN2
     |
   C6H4Br
```

Nella letteratura chimica abbondano gli esempi di emigrazione dell'ossigeno ad ossido alchilico ad ossigeno del carbonile, ed è perciò che per riscaldamento a 170-220° l'acido $C_8H_{12}O_5$ può subire dapprima una trasformazione in acido chetonico e successivamente eliminare ossido di carbonio e dare l'anidride trimetilsuccinica. Così pure è resa probabile la spiegazione data dai signori Mahla e Tiemann per la formazione del derivato benzoilico ed acetilico da me

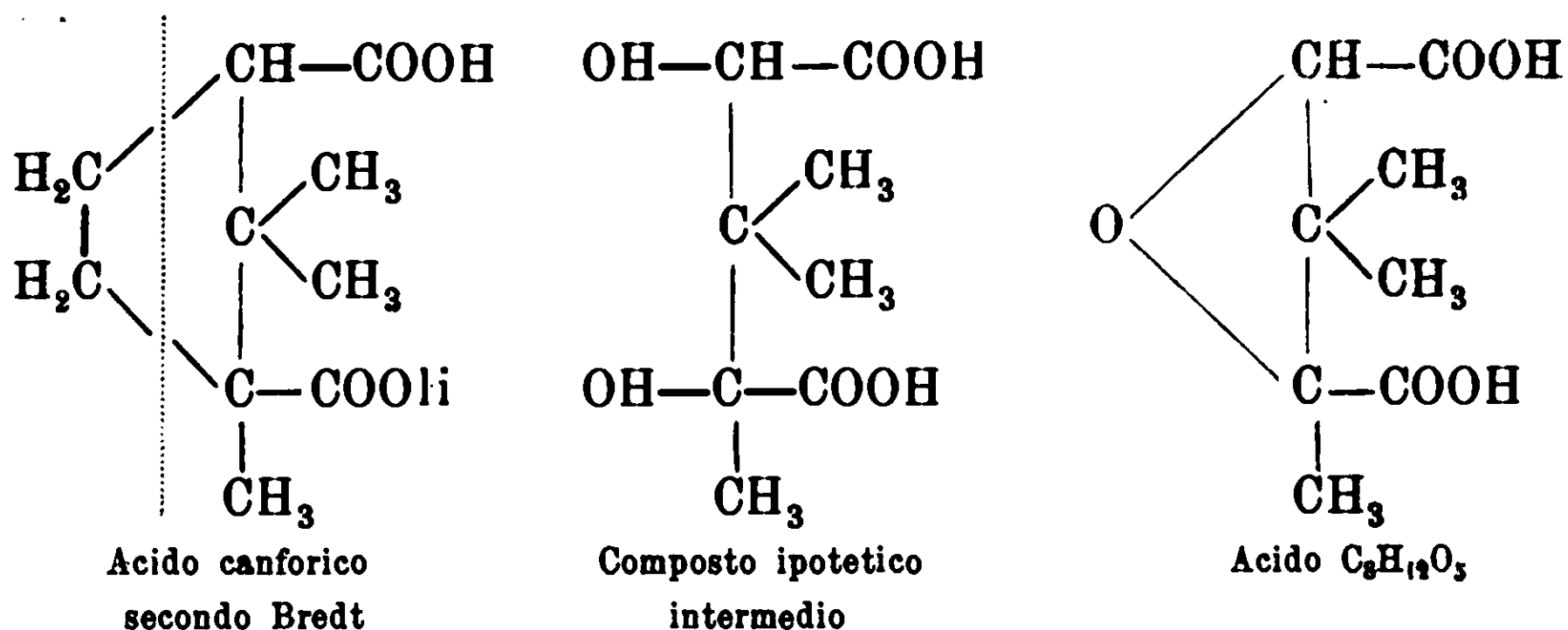
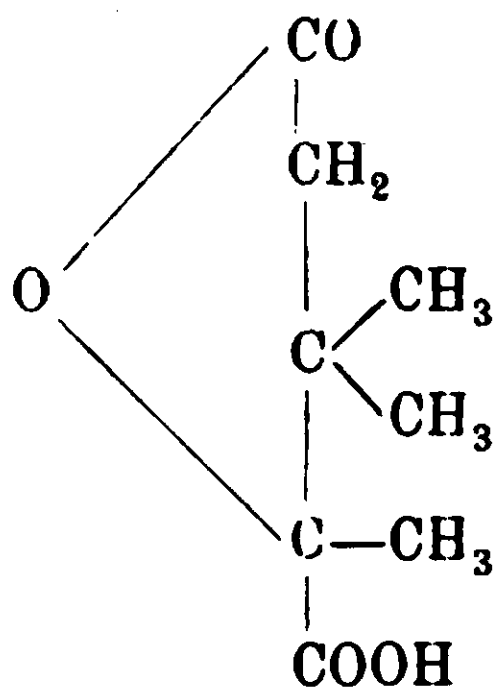
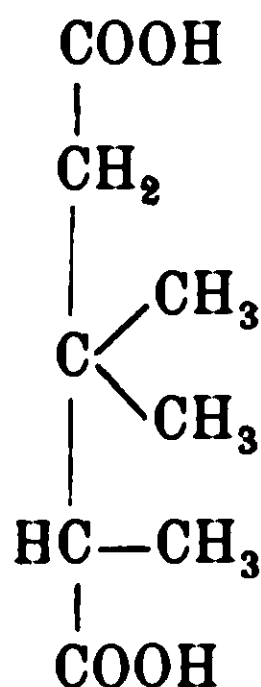
preparati, ma su questo punto mi riservo di ritornare fra poco tempo con nuove esperienze.

Ammesso che l'acido $C_8H_{14}O_4$, sia veramente il metil-2-dimetil-3-pentandiacido ossia α-ββ-trimetilglutarico, ciò che finora ripeto, non è stato dimostrato in modo indiscutibile, l'acido $C_8H_{12}O_5$ che lo genera per riduzione con acido jodidrico potrebbe rappresentarsi colla formola di costituzione

```
              CH3  CH3  CH3
                 \  /   /
HO2C—CH— C——C—CO2H
           \        /
             \    /
               O
```

e quindi il composto $C_{14}H_{19}N_2BrO_5$ di addizione sarebbe:

```
       H  (CH3)2  CH3                              H  (CH3)2  CH3
       |    ||     |                               |    ||     |
HO2C—C—C——C—CO2H     oppure     HO2C—C—C——C—CO2H
       |           |                               |           |
      H2N2        OH                              OH         H2N2
       |                                                       |
      C6H4Br                                                  C6H4Br
```

L'eliminazione di acqua potrebbe poi avvenire in modo da generare un derivato del pirrazolidino e se si potrà riuscire ad ottenere una base di questo gruppo, eliminando i carbossili, si avrà una prova efficace del meccanismo dell'addizione.

In fine mi si permetta di far osservare che la nuova formola che propongo per l'acido $C_8H_{12}O_5$ è in perfetta armonia colla formola dell'acido canforico proposta da Bredt, e col modo di ossidazione del permanganato di potassio in soluzione alcalina secondo le ricerche di R. Meyer, di G. Wagner e di altri.

Acido canforico secondo Bredt — Composto ipotetico intermedio — Acido $C_8H_{12}O_5$

Ac. lattonico $C_{11}H_8O_2$ Acido $C_8H_{14}O_4$ α-ββ-trimetilglutarico

Roma. Laboratorio di chimica Farmaceutica dell'Università.

Sopra alcune soluzioni solide formate da sostanze non isomorfe;

memoria di F. GARELLI.

(*Giunta il 14 ottobre 1895*).

In precedenti lavori io mi sono occupato di quei casi di anomalie crioscopiche, in cui gli abbassamenti anormalmente piccoli nel punto di congelamento sono causati dalla analogia di costituzione chimica, che passa fra il solvente ed il corpo sciolto. In alcuni di questi casi si osservò, che tra le sostanze in questione esiste anche isomorfismo o per lo meno havvi stretta analogia di forma cristallina.

Infatti le ricerche del Prof. Negri hanno dimostrato, che l'α- e β-naftolo sono isomorfi con la naftalina e che l' antracene mostra grandi analogie cristallografiche con il fenantrene [1].

Proseguendo i miei studi io ho potuto trovare molti altri casi di anomalie crioscopiche fra sostanze aventi analoga costituzione chimica; e, come risulta dalle mie ultime memorie [2], tale anomalia si osserva, non solo per le soluzioni formate da corpi ciclici

[1] Gazz. chim., anno XXIII, parte II, pag. 375.

[2] Gazz. chim., anno XXIV, parte II, pag. 229 e anno XXV, parte II, pag. 173.

analogamente costituiti e dello stesso ordine di grandezza, ma anche per quelle nelle quali il solvente ed il corpo sciolto hanno catene laterali e queste si corrispondono. Ed io ho trovato pure, che le anomalie osservate per le soluzioni di fenolo in benzolo e dei naftoli in naftalina, si ripetono fra l' acido benzoico e gli ossiacidi corrispondenti.

Avendo così raccolto nuovo materiale sperimentale, era interessante vedere se lo studio cristallografico di questi corpi conduceva a risultati analoghi a quelli suaccennati, ed a tal fine io ho pregato il Prof. Negri a voler comparare cristallograficamente tutte le sostanze di cui mi sono occupato.

Pur troppo lo studio cristallografico di molti di questi corpi offre grandi difficoltà, che non sono state sempre completamente superate.

In alcuni casi però il Prof. Negri ha potuto, rivedendo misure già esistenti e completando le lacune lasciate da precedenti osservatori, arrivare ad alcuni risultati dai quali possono trarsi conseguenze abbastanza iuteressanti. Egli ha comparato innanzi tutto la forma cristallina dell'acido benzoico con quella degli acidi orto e para ossibenzoici, degli acidi orto e para amminobenzoici ed infine con quella degli acidi carbopirrolico e piromucico.

Dalle misure, che sono riportate più avanti risulta anzitutto, che fra l'acido benzoico e i suoi derivati in parola non esiste isomorfismo; si hanno però, il più delle volte, spiccate relazioni cristallografiche. Ma ciò, che non si accorda con le mie osservazioni crioscopiche è il fatto, che esistono fra l'acido paraossibenzoico ed il benzoico quasi le stesse relazioni cristallografiche che sussistono fra l' acido benzoico e il salicilico; e sopratutto che l' acido paraamido benzoico somiglia cristallograficamente assai più all' acido benzoico, che non il corrispondente ortoamidoacido. Ora io ho trovato invece che le soluzioni benzoiche dei paraderivati, sono quelle che hanno il comportamento crioscopico più normale.

Dalle misure del Prof. Negri risulta poi che l'acido carbopirrolico e il piromucico stanno entrambi col benzoico in stretta analogia cristallografica; ed a prima vista quindi sembra strano, che il primo soltanto di tali composti abbia comportamento crioscopico anormale.

Il Prof. Negri non ha potuto avere pel fenolo sufficienti dati

cristallografici per compararlo alle tre biossibenzine isomere; queste tre non hanno fra di loro quasi nessuna relazione cristallografica.

Invece egli ha potuto confermare che l'anidride succinica e la maleica sono isomorfe, ciò che sta in perfetto accordo col loro comportamento crioscopico.

Credo necessario frattanto di dare posto qui all'esteso e pregevole studio cristallografico delle nominate sostanze, comunicatomi, con l'usata cortesia, dal Prof. Negri.

Acido benzoico.

(C. Bodewig, Zeitschrift für Kryst. u. Min. vol. IV, pag. 62).

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1{,}0511\ (^1) : 1 : 4{,}2081$$
$$\beta = 82^0{,}55'.$$

I cristalli sono incolori, tabulari secondo (001) e allungati parallelamente a [010]. Le facce della zona [010] sono perfette, mentre imperfette sono quelle di (110) e (011).

Forme osservate : (001) , (101) , ($\bar{1}$01) , (110) , (011).

Angoli	Osservati	calcolati
001 : 011	76°,32′ *	—
001 : 101	69 ,24 *	—
101 : 10$\bar{1}$	27 ,52 *	—
001 : $\bar{1}$01	82 ,49	82°,44′
$\bar{1}$01 : 011	88 ,18	88 ,19
101 : 011	85 ,13	85 ,18
110 : 011	43 ,26	43 ,47
110 : 01$\bar{1}$	46 ,57	46 ,59
110 : $\bar{1}$10	—	87 ,35
101 : 110	48 ,15 1/2	47 ,43
001 : 110	85 ,17	85 ,06

Sfaldatura non osservata.

(1) Alcuni dei valori calcolati di questa sostanza sono stati leggermente corretti dal Prof. Negri. Vedi appunti cristallografici, ecc...., pag. 80.

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010). Un asse ottico riesce quasi perpendicolare a (001).

Acido salicilico.

(A. Sadebeck, Ann. der Phys. und Chem. von Wiedemann, n. f. **5**, 574-576 e Zeitschrift für Kryst. ecc. vol. **5**, pag. 639).

Sistema cristallino : monoclino.

C. Marignac, che esaminò cristalli dello stesso abito, trovò :

$$a : b : c = 1,3631 : 1 : 0,4343 \text{ (1)}$$
$$\beta = 49^0,03' ,$$

mentre l'autore trova costanti assai vicine a queste e cioè:

$$a : b : c = 1,3619 : 1 : 0,4367$$
$$\beta = 49^0,05' .$$

Forme : (110) , (001) , (100) , (011) , ($\bar{1}$11) , ($\bar{2}$01).

Angoli	Sadebeck		Marignac	
	osservati	calcolati	osservati	calcolati
110 : 1$\bar{1}$0	91°,38' *	—	91°,40' *	—
110 : 001	62 ,55 ½	62°,50	62 ,50 *	—
100 : 001	49 ,05 *	—	48 ,56	49°,03'
011 : 001	18 ,27 *	—	18 ,10 *	—
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	44 ,00	43 ,32 ½	43 ,20	43 ,18
$\bar{1}$11 : $\bar{1}$00	—	—	67 ,34	67 ,46
$\bar{1}$11 : 001	27 ,47	27 ,23 ½	27 ,06	27 ,14
$\bar{1}$11 : $\bar{1}$10	—	—	—	89 ,56
110 : 011	48 ,42	48 ,42	—	—
$\bar{1}$11 : 011	16 ,23	16 ,20 ½	—	—
100 : 011	—	51 ,35	—	—
001 : $\bar{2}$01	—	—	39 ,50	39 ,35

(1) Non 0,4344.

Sfaldatura secondo (110).

Una direzione di estinzione su (010) forma con l'asse verticale (1) 42°,30′ (Na).

Dando ai cristalli di acido salicilico, come suggerisce Groth, una diversa orientazione di quella assunta dal Marignac e conservata dal Sadebeck, e tale cioè che le forme della vecchia orientazione:

$$(100)\ ,\ (001)\ ,\ (\bar{2}01)\ ,\ (110)\ ,\ (011)\ ,\ (\bar{1}11)$$

diventino rispettivamente:

$$(100)\ ,\ (201)\ ,\ (001)\ ,\ (110)\ ,\ (211)\ ,\ (111)\ ,$$

si ottengono allora, in base agli angoli fondamentali di Marignac, le seguenti costanti:

$$1{,}0298 : 1 : 0{,}4343$$
$$\beta = 88^{0}{,}39'\ (^1),$$

le quali, paragonate a quelle dell'acido benzoico:

$$1{,}0511 : 1 : 4{,}2081$$
$$\beta = 82^{0}{,}55\ ,$$

mostrano stretta analogia in riguardo al rapporto $\frac{a}{b}$ e l'angolo β.

L'acido metaossibenzoico, pare, da quanto mi risultò, dopo aver compulsata la letteratura a mia disposizione, non sia stato studiato dal lato cristallografico, nè per quanti tentativi abbia fatti con i diversi suoi solventi, mi è riescito di ottenere cristalli tali, che si fossero prestati ad uno studio goniometrico o microscopico.

Acido paraossibenzoico.

(E. Reusch, Journ. f. prakt. Chemie, n. f. **16**, 42 e Zeitschrift für Kryst. ecc. vol. III, pag. 103).

(1) Non è indicato il senso.

(1) Non 88°,88′.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1,3703 : 1 : 1,0224$$
$$\beta = 74^0,34' .$$

Forme osservate : (120) , (100) , (001) , (101) , (201) , (211).

Angoli	Osservati	Calcolati
100 : 101	43°,36′ *	—
101 : 001	30 ,58 *	—
120 : $\bar{1}$20	41 ,28 *	—
100 : 201	28 ,48	28°,44′ (1)
211 : 201	25 appr.	26 ,10 (2)
211 : 001	51	51 ,18 (3)

Sfaldatura secondo (100) evidente. Le facce (001) e (211) si riscontrano soltanto ad una estremità. Piano degli assi ottici parallelo a (010). Attraverso (100) è visibile un asse ottico.

A giudicare dalla figura riportata dalla Zeitschrift, i cristalli di questa sostanza sarebbero prismatici ed allungati secondo [001] ed avrebbero un aspetto in parte simili a quello dei cristalli di acido salicilico.

Confrontando le costanti dell' acido paraossibenzoico con quelle dell'acido benzoico e salicilico si nota solamente qualche analogia; come risulta dal seguente specchietto :

	$a : b : c$	β
Acido benzoico	1,0511 : 1 : 4,2081	82°,55′
„ salicilico	1,0298 : 1 : 0,4343 (G) (4)	88 ,39
	1,3631 : 1 : 0,4343 (M)	49 ,03
„ paraossibenzoico	1,3703 : 1 : 1,0224	74 ,34

Conservando la (101) e trasformando (100), (211) in ($\bar{1}$02),(210), le restanti forme (201) , (001) , (120) diventano rispettivamente :

(1), (2) e (3) E non rispettivamente 28°,45′ — 26°,11′ — 49°,55′.

(4) G = orientazione Groth.

M = „ Marignac.

(100), (104), ($\bar{1}$32). Con questa nuova orientazione dagli angoli fondamentali:

$$101 : 10\bar{2} = 43^0,36'$$
$$101 : 104 = 30,58$$
$$\bar{1}32 : 13\bar{2} = 41,28,$$

si calcolano le costanti:

$$a : b : c = 0,9837 : 1 : 3,6637$$
$$\beta = 87^0,44' \tfrac{1}{2},$$

che non differiscono di soverchio da quelle dell'acido benzoico

$$a : b : c = 1,0511 : 1 : 4,2081$$
$$\beta = 82^0,55'.$$

Dalle costanti anzidate col calcolo si hanno i seguenti valori:

Angoli	Acido benzoico	Acido paraossibenzoico	Differenza
110 : $\bar{1}$10	92°,25′	89°,01′	3°,24′
001 : 011	76 ,32	74 ,43	1 ,49
100 : 101	13 ,31	14 ,52	1 ,21

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010) sia nell'acido benzoico che paraossibenzoico. Ma con questa orientazione i cristalli dell'acido benzoico e quelli dell'acido paraossibenzoico avrebbero comune la sola forma (101); quindi si deve escludere il loro isomorfismo.

Acido ortoamidobenzoico.

(C. Haushofer, Zeitschrift für Kryst. u. Min. vol. I, pag. 505).
Sistema cristallino: trimetrico.

$$a : b : c = 0,5959 : 1 : 0,8601.$$

Forme osservate: (111), (100), (010).
Angoli misurati:

$$111 : 1\bar{1}1 = 52^0,11'$$
$$111 : \bar{1}11 = 95,11$$
$$111 : 010 = 63,41 \quad (^1)$$
$$111 : 100 = 41,10 \text{ appr. } (^1)$$

(1) Questi valori sono stati scambiati dall'A.

Anche io ho potuto avere cristalli misurabili di questo acido, e quindi dò i risultati ottenuti, che stanno in accordo con quelli avuti dal Haushofer.

Furono osservate le stesse forme di sopra date.

Angoli	Misurati	Calcolati	n
010 : 111	63°,57′	*	6
111 : $1\bar{1}1$	52 ,09	52°,06′	3
100 : 111	42 ,04	42 ,28	4
111 : $\bar{1}11$	95 ,04	*	5
111 : $11\bar{1}$	61 ,35	61 ,42	2

Dagli angoli asteriscati si calcola il seguente rapporto parametrico fondamentale :

$$a : b : c = 0{,}5953 : 1 : 0{,}8563 \quad ,$$

che differisce di poco da quello calcolato da Haushofer.

Fra i cristalli dell' acido ortoamidobenzoico e quelli dell' acido benzoico e paraamidobenzoico non esistono analogie cristallografiche di sorta e ove si volesse dare ai cristalli dell' acido amido benzoico costanti pressochè uguali a quelle degli altri due acidi, bisognerebbe scambiare i piani coordinati 001, 010; ma in tal caso la forma (111) assumerebbe il simbolo piuttosto complicato 326.

Dagli angoli fondamentali :

$$326 : \bar{3}26 = 95°{,}04' \qquad e \qquad 001 : 326 = 63°{,}57' \ ,$$

si avrebbero i seguenti valori :

$$a' : b' : c' = 1{,}0428 : 1 : 3{,}5032.$$

Acido paraamidobenzoico.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1{,}4403 : 1 : 0{,}7312$$
$$\beta = 79°{,}50'.$$

Forme osservate : (101) , ($\bar{1}01$) , (110) , (011).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
101 : $\bar{1}10$	109°,06′ — 109°,15′ ½	109°,12′ *	109°,12′ ½	8
101 : 110	70 ,42 — 70 ,54	70 ,47 *	70 ,47 ½	8
101 : $\bar{1}01$	53 ,19 ½ — 53 ,26 ½	53 ,23 *	53 ,24	8
101 : $10\bar{1}$	126 ,32 — 126 ,39	126 ,35 *	126 ,36	8
$\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}01$	79 ,18 — 79 ,33	79 ,24 *	79 ,24 ½	8
$\bar{1}01$: 110	100 ,24 — 100 ,49	100 ,35 *	100 ,35 ½	8
110 : $1\bar{1}0$	109 ,35 ½ — 109 ,46	109 ,40	109 ,36	4
110 : $\bar{1}10$	70 ,15 — 70 ,26	70 ,21	70 ,24	6
110 : 011	55 ,46 — 56 ,04	55 ,55	55 ,57	2
011 : $\bar{1}01$	44 ,28 — 44 ,38	44 ,33	44 ,39	2
$\bar{1}10$: 011	66 ,54 — 66 ,56	66 ,55	66 ,45	2
011 : 101	42 ,16 — 42 ,18	42 ,17	42 ,28	2

I cristalli sono di dimensioni esigue; però le loro facce sono splendenti e riflettono immagini perfette. Osservai frequentemente le facce di (101) cavernose, quelle di (011) subordinate e rare. I cristalli sono allungati secondo [100].

Data la nostra orientazione, che crediamo la migliore, ai cristalli dell' acido paraamidobenzoico, a prima vista essi non appalesano relazioni cristallografiche di sorta con quelli dell' acido benzoico; però relazioni morfotropiche spiccate emergono fra i cristalli delle due sostanze, quando ai simboli delle forme (101), ($\bar{1}01$), (110), (011) dell'acido paraamidobenzoico vengano sostituiti rispettivamente i seguenti:

($\bar{1}03$) , (101) , (013) , ($\bar{3}23$).

Allora dagli angoli fondamentali:

$$013 : \bar{1}03 = 70^{\circ},47' \tfrac{1}{2}$$
$$101 : 10\bar{3} = 53,24$$
$$101 : 013 = 79,24 \tfrac{1}{2}$$

si ottengono le costanti:

$$a : b : c = 1,0968 : 1 : 4,2661$$
$$\beta = 85^0,30' \, ^1/_2 ,$$

vicine a quelle dell'acido benzoico:

$$a : b : c = 1,0511 : 1 : 4,2081$$
$$\beta = 82^0,55' \; .$$

E, conseguentemente, gli angoli omologhi nei cristalli delle due sostanze vengono rappresentati da valori teoretici molto vicini, come scorgesi dal seguente quadro:

	Acido benzoico 1,0511 : 1 : 4,2081 $\beta = 82^0,55'$	Acido paraamidobenzoico 1,0968 : 1 : 4,2661 $\beta = 85^0,30' \, ^1/_2$	(¹)
001 : 011	76⁰,32′	76⁰,46′	0⁰,14′
001 : 101	69 ,24	71 ,24	2 ,00
101 : $10\bar{1}$	27 ,52	28 ,46	0 ,54
110 : $\bar{1}10$	87 ,35	84 ,53	2 ,42
110 : 011	43 ,47	43 ,05	0 ,42
011 : 101	85 ,18	85 ,49	0 ,31
011 : $\bar{1}01$	88 ,19	87 ,41	0 ,38
100 : 101	13 ,31	14 ,06	0 ,35
$\bar{1}00$: $\bar{1}01$	14 ,21	14 ,39 ¹/₂	0 ,18 ¹/₂

Come si vede, le differenze fra questi valori oscillano entro limiti tutt'altro che larghi, e se i cristalli delle due sostanze presentassero forme comuni e lo stesso abito cristallino, potrebbero considerarsi addirittura, in senso geometrico, isomorfi. L'unica forma però, comune ai cristalli delle due sostanze, data la seconda orientazione dell'acido paraamidobenzoico, è la (101).

Acido carbopirrolico.

Studiato cristallograficamente da Brezina, Monatshefte für Chemie, vol. I, pag. 287. Trascrivo i risultati ai quali giunse l'A.

(¹) Differenza fra i valori degli angoli omologhi nelle due sostanze.

" Sistema cristallino : monoclino.

" La tremia impedisce una sicura decisione del sistema, il quale " potrebbe anche essere triclino, pseudomonoclino.

" Elementi :

$$a : b : c = 1{,}500\ (^1) : 1 : 1{,}397$$
$$\beta = 67^0{,}10'$$

" Forme : (100), (001), ($\bar{2}$01), (110).

" Abito : prismi piani trasversali (!), (001) dominante (20$\bar{1}$) al- " quanto più stretto , (110) quale terminazione dei prismi , (100) " affatto subordinato.

" Su (20$\bar{1}$) disegno a forma di croce in seguito a formazione di " tremoggia, talvolta su (110).

" Sfaldatura non osservabile.

Angoli	Calcolo	Misura	Numero degli spigoli	Limiti
100 : 110	54°,07' (2)	54°,02'	4	53°,17'—54°,39'
110 : $\bar{1}$10	71 ,46 (3)	71 ,46 *	3	71 ,25 —71 ,57
100 : 001	67 ,10	67 ,21	3	66 ,41 —68 ,13
$\bar{1}$00 : 20$\bar{1}$ (4)	32 ,00	31 ,52	3	31 ,23 —32 ,22
001 : $\bar{2}$01 (5)	80 ,50	80 ,50 *	7	80 ,13 —81 ,10
001 : 110	76 ,51	76 ,51 *	12	76 ,22 —77 ,21
$\bar{2}$01 (6) : $\bar{1}$10	60 ,12 (7)	60 ,18	10	59 ,52 —60 ,54

" Su (001) ambedue gli assi visibili, dispersione fortissima incli- " nata, assi vivamente colorati, Birif. positiva $\rho > v$ ".

(1) L'A. calcola erroneamente $a : b : c = 1{,}499 : 1 : : 1{,}891$! !

(2) L'A. calcola erroneamente 54°,06'.

(3) " " " 71 ,48.

(4), (5), (6) Nel testo rispettivamente $\bar{1}$01; $\bar{1}$01; $\bar{1}$01.

(7) Nel testo 60°,11'.

Dalla figura, che accompagna il testo, i cristalli, pare, siano, oltre che laminari secondo (001), allungati nel senso di [010].

Alcuni cristalli di acido carbopirrolico, da me esaminati, si rivelano identici con quelli studiati da Brezina, solamente che essi presentano un abito cristallino differente; sono prismatici ed allungati secondo [001], mostrano le forme (110), (001), ($\bar{2}$01), mancandovi costantemente la (100).

I cristalli di acido carbopirrolico, esaminati da Brezina, presentano abito cristallino simile a quello dei cristalli di acido benzoico; però, allo scopo di far risaltare le relazioni morfotropiche, che esistono fra loro, è mestieri modificare alquanto la orientazione, data da Brezina ai cristalli dell'acido carbopirrolico.

Conservando per la forma dominante il simbolo (001) e trasformando (100), ($\bar{2}$01) rispettivamente in (101), ($\bar{1}$01), la forma (110) assume con la nuova orientazione il simbolo (232).

Dagli angoli fondamentali del Brezina si ottengono le costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0{,}9995 : 1 : 3{,}4612$$
$$\beta = 82^0{,}36' ,$$

le quali non differiscono di soverchio da quelle dell'acido benzoico:

$$a : b : c = 1{,}0511 : 1 : 4{,}2081$$
$$\beta = 82^0{,}55' .$$

Nel seguente quadro vengono messi in paragone i dati teoretici ottenuti da Brezina e da me con i corrispondenti dell' acido benzoico.

Angoli	Nuova orientazione		Acido benzoico 1,0511:1:4,2081	(1)	(2)
	Calcolati in base ai dati di Brezina $a:b:c=$ 0,9995:1:8,4612 $\beta=82^0,36'$	Calcolati in base ai dati di Negri 0,9945:1:8,5125 $\beta=82^0,33'$			
101 : 001	67°,10′ *	67°,24′ *	69°,24′	2°,00′	2°,14′
001 : $\bar{1}01$	80 ,50 *	81 ,12 *	82 ,44	1 ,32	1 ,54
001 : 232	76 ,51 *	76 ,57 *	78 ,37	1 ,40	1 ,46
101 : 232	54 ,07	54 ,01	55 ,53	1 ,52	1 ,46
232 : $\bar{2}3\bar{2}$	71 ,46	71 ,58	68 ,15	3 ,43	3 ,31
101 : $10\bar{1}$	32 ,00	31 ,24	27 ,52	3 ,32	4 ,08
232 : $10\bar{1}$	60 ,12	59 ,54	55 ,49	4 ,05	4 ,23
110 : $1\bar{1}0$	89 ,30	89 ,12	92 ,25	3 ,13	2 ,55
100 : 101	15 ,26	15 ,09	13 ,31	1 ,38	1 ,55
100 : $\bar{1}01$	16 ,34	16 ,15	14 ,21	1 ,54	2 ,13
001 : 011	73 ,48	73 ,59	76 ,32	2 ,33	2 ,47
				$\pm\,\Sigma=27^0,42'$	29°,32′

Acido piromucico.

Molti tentativi sono stati fatti per ottenere cristalli, i quali permettessero uno studio cristallografico completo; senonchè costantemente i cristalli di tutte le cristallizzazioni si manifestarono incompleti, limitati soltanto da facce appartenenti alla zona [001], secondo la quale sono maggiormente sviluppati. In questa zona si riscontrano facce appartenenti alle forme (010), (120), (210).

I cristalli si sfaldano secondo un prisma, ritenuto di prima specie e al quale fu dato il simbolo (011).

(1) Differenze fra i valori dell'acido benzoico e i corrispondenti dell'acido carbopirrolico (Negri).

(2) Differenze fra i valori dell'acido benzoico e i corrispondenti dell'acido carbopirrolico (Brezina).

Dalla presenza di tali piani di sfaldatura, dalle direzioni di estinzione sopra le facce della zona [001], oblique sull' asse di essa e dalle misure approssimate, che si poterono eseguire, pare, che i cristalli si debbano riferire, se non con sicurezza, con parecchie probabilità al sistema monoclino.

Ecco i risultati ottenuti dall'osservazione e dal calcolo.

Sistema cristallino: monoclino.

Forme osservate: (010), (120), (210).

Sfaldatura: (011).

Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0,9556 : 1 : 0,5259$$
$$\beta = 66^0,16' .$$

Angoli	Misurati	Calcolati	n
010 : 210	66°,22′ 1/2	*	6
010 : 011	64 ,17 1/2	*	4
210 : 011	59 ,36	*	2
210 : 120	36 ,57	36°,37′ 1/2	1
120 : 011	56 ,30	56 ,11	1

Paragonando i valori sopra dati per l'acido piromucico, con quelli dell'acido benzoico e dell'acido carbopirrolico, vi si riscontra qualche analogia cristallografica. Così, i valori relativi al rapporto $\frac{a}{b}$ nelle tre specie cristalline non differiscono di soverchio tra loro: il valore $\frac{c}{b} = 0,5259$ dell'acido piromucico è quasi preciso i'ottava parte del corrispondente valore dell'acido benzoico

$$\frac{1}{8} \frac{c}{b} = 0,5260.$$

Inoltre merita notare nei cristalli delle tre sostanze l' esistenza di facce nella zona [010], le quali formano angoli assai vicini fra loro:

Acido piromucico		100 : 001 = 66°,16′
„ carbopirrolico	(orientaz. Brezina)	100 : 001 = 67 ,10
	(„ Negri)	101 : 001 = 67 ,24
„ benzoico		101 : 001 = 69 ,24

N. B. Per quanto abbia compulsato la letteratura del fenolo in riguardo cristallografico, non ci ho trovato traccia di studio geometrico; nell' opera del Rammelsberg a pag. 393 sono dati gli indici di rifrazione principale:

$$\alpha = 1{,}54447 \qquad \beta = 1{,}56357 \qquad \gamma = 1{,}57555$$

Non si sa a qual sistema siano riferiti i suoi cristalli.

Resorcina.

Fu studiata dal Groth. Trimetrica.
Costanti cristallografiche:

$$a : b : c = 0{,}9105 : 1 : 0{,}5404.$$

Cristalli emimorfici.
Formola ottica: $\bar{a}$, c, b.

Pirocatechina.

Sistema cristallino: monoclino.
Forme osservate: (100), (001), (110).

$$a : b = 1{,}6133 \qquad \beta = 86^0{,}45'$$

Angoli	Misurati Limiti	Misurati Medio	n	Calcolati
100 : 110	57°,41′ —59°,45′	58°,39′	8	58°,10′
100 : $\bar{1}$10	63 ,10 ½—63 ,53	63,40	4	*
110 : 001	88 ,01 —88 ,28	88 ,17	6	*
100 : 001		86 ,32	1	86 ,45

I cristalli sono quasi tabulari secondo (100). Le facce in generale imperfette, arrotondate, e salvo rari casi, riflettono immagini diffuse ed imperfette.

Sfaldatura assai perfetta secondo (100); sopra (100) notasi estinzione retta.

(1) Pogg. A. 122, 558.

Idrochinone.

È dimorfo.

La modificazione stabile si ottiene facendo cristallizzare la sostanza da soluzioni, come per es. dall'acqua. I cristalli si presentano sotto forma di aghi, il di cui sistema è stato già determinato da Groth (Physikalische Kryst. zw. Auflage, 364).

Sistema cristallino romboedrico.

Forme osservate : $(10\bar{1})$, (100), (110), $(22\bar{1})$

$$100 : 001 = 63^0,16'$$
$$10\bar{1} : 100 = 58^0,22'$$
$$a : c = 1 : 0,6591$$

Br. positiva debole.

La modificazione labile è stata studiata da Lehmann (Zeitschrift für K. und Min. vol. I, pag. 44). Egli giunse ai seguenti risultati:

Sistema cristallino : monoclino.

Forme osservate : (001), (100), $(\bar{1}11)$.

Costanti cristallografiche :

$$a : b : c = 2,605 : 1 : 1,558$$
$$\beta = 73^0.$$

Piano degli assi ottici parallelo a (010).

Scambiando i piani coordinati (100), (001), allora le costanti cristallografiche diventano :

$$a : b : c = 1,558 : 1 : 2,605$$
$$\beta = 73^0 \quad ,$$

che, paragonate a quelle della pirocatechina, mostrano qualche analogia cristallografica.

In fatti :

	Pirocatechina	Idrochinone (mod. labile)
$a : b$	1,6133	1,558
100 : 110	$58^0,10'$	$56^0,08'$

N. B. Non mi è stato possibile studiare l'ossido di difenilene.

Anidride maleica e succinica.

Già Bodewig [1] ha fatto risaltare le strette relazioni cristallografiche fra i cristalli delle due anidridi.

Nel quadro seguente vengono messi a confronto i valori trovati nei cristalli delle due sostanze :

	Anidride maleica	*Anidride succinica*	
Sistema crist.	trimetrico	trimetrico	
Forme osservato :			
	(110),(120),(101),(010)	(110), (120), (101), (011)	
		Negri [3]	Bodewig [4]
$a:b:c$	0,64076 [2]:1:0,48066	0,59466 : 1 : 0,46225	0,5952:1:0,46166 [5]
$a:c$	1,3331	1,2864	1,2893
101 : $\bar{1}$01	73°,45′ *	75°,43′	75°,36′
110 : 1$\bar{1}$0	65 ,18 *	61 ,29	61 ,31
101 : 110	59 ,39	58 ,10	58 ,13
101 : 120	68 ,20	66 ,44	66 ,47
120 : 110	19 ,23	19 ,12	19 ,12 1/2
010 : 120	37 ,58	40 ,03	40 ,02
010 : 110	57 ,21	59 ,16	59 ,14 1/2
110 : 011		77 ,37	77 ,37 [6]

Come si vede da questi valori, havvi grande somiglianza fra i cristalli delle due anidridi, che chimicamente differiscono fra di loro solo per H^2.

Nel quadro, che segue, vengono riassunti i risultati, a cui si è giunti in seguito alla nostra ed altrui osservazione, allo scopo di far risaltare i rapporti cristallografici delle sostanze di sopra descritte.

(1) Vedi Zeitschrift für Kryst. und. Min. vol. V, pag. 573.

(2) Non 0,64077.

(3) Vedi G. B. Negri, " Studio cristallografico di alcune sostanze organiche, Riv. di Min. e Crist. Ital. " voi. VII, fasc. 1°. (Le costanti sono state calcolate col metodo dei minimi quadrati).

(4) Zeit. für Kryst. and Min. vol. V, pag. 557.

(5) Non 0,46168.

(6) Non 77°,37′.

	Sistema cristallino	Forme osservate	Cost[...] cristal[...] a : [...]
Acido benzoioo. . .	monoclino	(001), (101), ($\bar{1}$01), (110), (011)	1,0511:
„ salicilico. . .	„	(110), (001), (100), (011), ($\bar{1}$11), ($\bar{2}$01)	{1,3631: {1,3619:
„ „	„	(110), (201), (100), (211), (111), (001)	1,0298:
„ paraossibenzoico	„	(120), (100), (001), (101), (201), (211)	1,3702:
„ „	„	($\bar{1}$32), ($\bar{1}$02), (104), (101), (100), (210)	0,9837:
Ac. ortoamidobenzoico	trimetrico	(111), (100), (010)	0,5959:1
		„ „ „	0,5953:1
Ac. paraamidobenzoico	monoclino	(101), ($\bar{1}$01), (110), (011)	1,4403:1
		($\bar{1}$03), (101), (013), ($\bar{3}$23)	1,0968:1
Acido carbopirrolico.	monoclino	(100), (001), ($\bar{2}$01), (110)	1,500 :1
	„	(001), ($\bar{2}$01), (110)	
		(101), (001), ($\bar{1}$01), (232)	0,9995:1
		(001), ($\bar{1}$01), (232)	0,9945:1
Acido piromucico. .	„	(010), (120), (210), (011)	0,9556:1
Fenolo.	—	—	—
Pirocatechina . . .	monoclino	(100), (001), (110)	1,6183:1
Resorcina	trimetrico	(110), (101), (111)	0,8105:
Idrochinone. . . .	monoclino	(100), (001), ($\bar{1}$11)	1,559 :1
Anidride maleica. .	trimetrico	(110), (120), (101), (010)	0,64076:
„ succinica .	„	(110), (120), (101), (011)	0,59466:
		„ „ „ „	0,5952 :

(1) $\bar{2}01 : \bar{1}01 = 59^{0},54'$; $001 : \bar{2}01 = 81^{0},12'$; $110 : 001 = 75^{0},57'$ (angoli fondamentali).
(2) $0,5259 \times 8 = 4,2072$, valore quasi preciso al corrispondente dell'acido benzoico.
(3) I valori corrispondenti ad a e c sono scambiati por mostrare la quasi ugnagliann[...]

β	Sfaldatura	Piano degli assi ottici	Autori
82°,55,	non osservata	(010)	Bodewig
– 49 ,03			Marignac
49 ,05			Sadebeck
88 ,39	(110)		Orientazione Groth
74 ,34			Reusch
87 ,44 1/2	(100)	(010)	Orientazione Negri
			Hauahofer
			Negri
79°,50'			1ª orientazione Negri
85 ,30 1/2			2ª » »
67°,10'		(010)	Brezina } 1ª orientazione
			Negri } 1ª orientazione
82 ,36			Brezina } 2ª »
82 ,33			Negri } 2ª »
66 ,16	(011)		Negri
—	—	—	—
86°,45'	(100)		Negri
		(001)	Groth
73		(010)	Lehmann
$a:c$			
1,3331			Bodewig
1,2864			Negri
1,2893			Bodewig

o $\frac{a}{b}$ nell'idrochinone e nella pirocatechina.

Dopo questi risultati doveva sorgere naturalmente la questione se le anomalie crioscopiche di cui è stato fatto parola, sono realmente determinate dalla formazione di soluzione solida.

È ben vero che già van't Hoff ha citato esempi dai quali si rileva, che l'attitudine dei corpi di sciogliersi reciprocamente allo stato solido, non porta sempre con sè la necessità che vi sia, tra i corpi stessi, analogia nella forma cristallina (1). D'altra parte, volendo escludere la formazione di soluzione solida, non sarebbe agevole trovare un'altra spiegazione dell'anomalia presentata dai due acidi ossibenzoici e dai due aminobenzoici sciolti nel benzoico. Di fatto non sarebbe logico ritenere tale anomalia dovuta alla incompleta dissociazione delle molecole complesse in quelle semplici, poichè è noto, che tutti gli acidi sciolti in altri acidi perdono la proprietà ch'essi hanno, comune con molti corpi ossidrilati, di formare, sciolti negli idrocarburi, delle molecole complesse. Inoltre volendo ammettere quest'ultima spiegazione del fenomeno, la quale fa dipendere l'anomalia dalla funzione chimica del corpo sciolto, non si comprenderebbe perchè vi debba essere diversità di comportamento crioscopico tra l'*orto*, il *meta* e il *para*-ossiacido. Laddove ritenendo l'anomalia come prodotta dalla cristallizzazione del corpo sciolto con il splvente, la quale dipende dalla costituzione chimica dei corpi, si può intendere come nei tre diversi isomeri la diversa struttura partì come conseguenza un diverso comportamento crioscopico.

Si può poi spiegare il fatto che l'acido metaossibenzoico sia più anormale del salicilico, osservando come il primo abbia punto di fusione più elevato del secondo, circostanza questa, che tende ad aumentare la concentrazione della soluzione solida separantesi; e quanto all'acido paraossibenzoico devesi osservare, che anche in altri casi i paraderivati si sono dimostrati meno anormali degli altri isomeri.

Queste considerazioni, se avvalorano la tesi che attribuisce alla formazione di soluzioni solide la causa delle citate anomalie, non rendono tuttavia superflua una diretta dimostrazione di essa; anzi della necessità di tale dimostrazione mi sono convinto anche di più in seguito alle obbiezioni rivoltemi recentemente dal Prof. Paternò (2) a proposito di queste mie ricerche.

(1) Vedi Zeitschrift für physikal. Chemie, vol. V, pag. 324.

(2) Gazz. chim., anno XXV, pag. 413.

Di tutte le sostanze delle quali Negri fece lo studio cristallografico comparativo, più si raccomandano gli acidi ossibenzoici per la spiccata anomalia che presentano nel congelamento le loro soluzioni. Per dare la dimostrazione sperimentale ora accennata ho scelto perciò la soluzione benzoica di acido salicilico; questo composto del resto è anche il solo che si può determinare quantitativamente senza grandi difficoltà, col metodo colorimetrico.

Il ricercare se nei cristalli separantisi da una soluzione in via di congelamento si abbia o meno soluzione solida, non è quesito facile; e nel caso speciale, che più mi interessava, il problema era complicato ancora, dalla elevata temperatura di fusione di tali sostanze, dalla loro facile volatilizzazione e sopratutto dalla difficoltà di determinarle quantitativamente con esattezza.

Per risolvere il problema a proposito delle soluzioni benzoiche di acido salicilico io ho seguito il metodo adottato dal Bijlert (1), ch'io, con qualche modificazione, avevo già applicato a proposito delle soluzioni naftaliche di indolo e fenantreniche di carbazolo. Lo stesso metodo fu seguito recentemente dal Beckmann (2) il quale con esso potè dimostrare che il jodio forma col benzolo una soluzione solida.

Per separare dalla miscela fusa i primi cristalli, mi sono servito dell'apparecchio costrutto all'uopo e descritto da tempo (3). Non ho potuto impiegare l'apparecchio ultimamente proposto da Beckmann (4), il quale del resto non differisce essenzialmente dal mio, perchè esso richiede l'uso di una centrifuga; ed io dovevo operare a temperature superiori ai 100°.

Il principio al quale A. van Bijlert ricorse per risolvere il problema, è, come è noto, il seguente: Alla soluzione in esame si aggiunge una terza sostanza avente comportamento crioscopico normale, e che quindi non cristallizza con il solvente. Si eseguisce poi l'analisi quantitativa della massa cristallina, che si separa; la proporzione di sostanza normale, che in essi si trova, determina la quantità di acqua madre trattenuta meccanicamente dai cristalli. Pertanto, dalla quantità totale di sostanza anomala che si riscontra

(1) Zeitschrift für physikal. Chemie, vol. VIII, pag. 344.

(2) " " " " " XVII, pag. 107.

(3) Gazz. chim., anno XXII, pag. 261.

(4) Zeitschr. f. phys. Chemie, vol. XVII, pag. 122.

nella massa cristallina, basta sottrarre quella che spetta all'acqua madre trattenuta in essa, per sapere se e quanta di essa entra come costituente dei cristalli in forma di soluzione solida.

Per le soluzioni di acido salicilico in benzoico ho scelto come sostanza normale dapprima la difenilammina e poi l'antracene, che riconobbi potersi dosare più esattamente.

Ho operato come segue: La mescolanza delle tre sostanze, eseguite in proporzioni note, veniva introdotta nell'apparecchio per separare i cristalli, in quantità da 25 a 30 grammi circa. L'apparecchio era sospeso in un bagno di glicerina scaldato a temperatura sufficiente per ottenere la completa e possibilmente rapida fusione della miscela solida. Il bagno si lasciava allora raffreddare lentamente e, manovrando l'agitatore di platino contenuto nella massa fusa, se ne otteneva il raffreddamento omogeneo. Non appena giudicavo essersi separato dal liquido circa un grammo di cristalli, sollevavo il tappo di vetro, mettendo contemporaneamente in azione l'aspiratore. Sulla reticella di platino rimane la massa cristallina. Questa si toglie dalla reticella sciogliendola in puro etere: la soluzione eterea veniva evaporata in cassula tarata ed il residuo pesato. Così si conosce la quantità di massa cristallina separatasi. Ad essa aggiungevo la quantità di soluzione di potassa caustica normale, necessaria per neutralizzare un peso di acido benzoico pari a quello della massa cristallina, diluivo con un po' di acqua, riscaldavo dolcemente e poi, dopo raffreddamento, filtravo. Sul filtro rimane la difenilammina o l'antracene: cioè la sostanza impiegata come corpo normale.

Al liquido filtrato aggiungevo tanti centimetri cubici di acido solforico normale quanti furono quelli di potassa impiegati, e poi portavo ad un volume noto, (ad un litro o a mezzo a seconda dei casi). In questo liquido si determina l'acido salicilico aggiungendo ad una porzione aliquota di esso la quantità di soluzione neutra e diluita di cloruro ferrico necessaria per avere il massimo di colorazione violetta, e stabilita con esperienze preliminari.

Pel confronto serve una soluzione acquosa di acido salicilico contenente grammi 0,1 di acido e tanto acido benzoico quanto, presso a poco, se ne trova nelle soluzioni di ricerca Aggiungendo ad essa l'identica quantità di cloruro ferrico, si ottiene un liquido di confronto, che è nelle stesse condizioni di quello ove trattasi di

determinare l'acido salicilico ed il confronto delle colorazioni a mezzo del colorimetro Houton-Labillardière, riesce allora con grande esattezza.

A comprovare la bontà del metodo valgano le seguenti esperienze: Assoggettai al trattamento testè descritto una mescolanza fatta con gr. 1,520 di acido benzoico, 0,2920 di acido salicilico e gr. 0,1430 di difenilammina. Il liquido filtrato per separare la difenilammina fu portato al volume di un litro. Ora 10 cc. di esso, addizionati con un cc. di soluzione di cloruro ferrico, si colorarono molto più intensamente che non 10 cc. della soluzione di confronto contenente 0,1 gr. di acido salicilico per litro. Per porture i due liquidi ad uguale intensità di colorazione dovetti aggiungere al primo 19 cc. di acqua distillata.

Perciò:

$$10 : 29 = 0,1 : x$$
$$x = \text{gr. } 0,2900 \quad ,$$

quantità di acido salicilico trovata nella miscela. Quella realmente contenuta in essa era di gr. 0,2920.

Con altra determinazione eseguita su mescolanza contenente gr. 0,1885 di acido salicilico, trovai gr. 0,1850.

Il dosamento dell'acido salicilico col metodo colorimetrico è quindi abbastanza esatto per l'intento al quale mi doveva servire.

Invece la determinazione quantitativa della difenilammina presenta maggiori difficoltà. Nelle fusioni delle miscele e nei successivi trattamenti questa sostanza si altera facilmente e si colora.

Inoltre, volendola asportare dal filtro, con mescolanze di alcool e di etere, come mi sembrò più conveniente di fare, per pesarla in cassule tarate dopo evaporazione dei solventi, si va incontro a perdite sensibili. Di fatto nella prima miscela analizzata col metodo descritto trovai gr. 0,1208 di difenilammina invece di 0,1430.

Nella seconda miscela trovai gr. 0,1792 invece di 0,2042.

Tuttavia le prime due esperienze rivolte alla soluzione del quesito, le ho eseguite impiegando la difenilammina come sostanza normale. I risultati delle prime esperienze sono perciò soltanto approssimati. Nelle successive prove sostituii alla difenilammina, l'antracene. Questo corpo si separa dai due acidi nello stesso modo già descritto, si raccoglie su filtro secco e tarato, che poi si essicca in stufa e si ripesa.

Le esperienze preliminari mi diedero i seguenti risultati :

Antracene pesato nelle miscele	Antracene
0,0728	0,0694
0,0920	0,0908
0,1215	0,1195

Ma per potere impiegare l'antracene come sostanza " normale " era d'uopo conoscerne il comportamento crioscopico in soluzione di acido benzoico.

Per quanto questo dovesse essere presumibilmente normale, pure ho voluto constatarlo con le seguenti determinazioni :

Solvente : *Acido benzoico.* — Depressione molecolare = 78,5.

Corpo sciolto : *Antracene,* $C_{14}H_{10}$ = 178.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
1,4864	0^{0},69	169,1
2,5020	1^{0},12	175,3

Ciò premesso, riporto qui i risultati delle cinque esperienze che io ho eseguite, le quali tutte, come si vedrà, concordano nell'affermare che realmente le soluzioni benzoiche di acido salicilico, nel congelare danno origine alla separazione di soluzione solida.

I. Esperienza.

Composizione della miscela :

Acido benzoico	gr.	18,14	pari a	90,18	per cento
" salicilico	"	1,213	" a	6,03	"
Difenilammina	"	0,7635	" a	3,79	"
	gr.	20,1165		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 0,420.

In essa si trovò :

Acido salicilico	gr.	0,0222
Difenilammina	"	0,0101

In 100 parti di massa cristallina sonvi quindi di :

Acido salicilico,	parti	5,28
Difenilammina	"	2,40

A 2,40 per cento di difenilammina corrispondono 3,81 per cento

di acido salicilico, che sono dovuti all'acqua madre trattenuta meccanicamente dai cristalli. La quantità di acido salicilico, che entra nei cristalli allo stato di soluzione solida è quindi di :

$$5{,}28-3{,}81 = 1{,}47\ .$$

Cioè su 100 parti di acido salicilico contenuto nella miscela fusa se ne separa il **24,30** allo stato di soluzione solida.

II. Esperienza.

Composizione della miscela :

Acido benzoico	gr.	25,54	pari a	82,70	per cento
„ salicilico	„	2,67	„ a	8,65	„
Difenilammina	„	2,67	„ a	8,65	„
	gr.	30,88		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 0,744.

In essa si trovò :

Acido salicilico gr. 0,0740

In 100 parti di massa cristallina sonvi quindi di

Acido salicilico parti 7,84

La determinazione della difenilammina fallì completamente.

Ho voluto comunicare questa seconda determinazione , benchè incompleta, perchè anch'essa ha qualche valore dimostrativo.

Di fatto si vede, che la quantità di acido salicilico trovato nella massa cristallina , è proporzionatamente alla concentrazione della soluzione fatta congelare, quasi uguale a quella trovata nella prima esperienza.

III. Esperienza.

Composizione della miscela :

Acido benzoico	gr.	20,96	pari a	80,70	per cento
„ salicilico	„	2,5110	„ a	9,67	„
Antracene	„	2,5035	„ a	9,63	„
	gr.	25,9745		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 0,870.
In essa si trovò :

Acido salicilico	gr.	0,0778
Antracene	„	0,0615

In 100 parti di massa cristallina sono quindi contenuti di :

Acido salicilico	parti	8,95
Antracene	„	7,06

La miscela fatta congelare conteneva all'incirca tanto acido salicilico, quanto antracene; perciò avrei dovuto trovare quantità identica delle due sostanze nella massa cristallina, qualora in questa non vi fosse soluzione solida, ma soltanto acqua madre trattenuta meccanicamente. L'eccedenza di acido salicilico, constatata con ripetuti dosamenti, indica indubbiamente che questa cristallizza in parte col solvente. L'acido salicilico che è nei cristalli come soluzione solida è quindi, approssimativamente, uguale a

$$8{,}95 - 7{,}06 = 1{,}89 \; .$$

Cioè su 100 parti di acido salicilico contenuto nella miscela fusa se ne separano **19,54** allo stato di soluzione solida.

IV. Esperienza.

Composizione della miscela

Acido benzoico	gr.	20,10	pari	a	88,80	per cento
„ salicilico	„	1,12	„	a	5,60	„
Antracene	„	1,12	„	a	5,60	„
	gr.	22,34			100 00	

Peso della massa cristallina separata gr. 1,14[illegible]0.
In essa si trovò :

Acido salicilico	gr.	0,0561
Antracene	„	0,0451

In 100 parti di massa cristallina sono quindi contenuti di:

Acido salicilico	parti	4,90
Antracene	„	3,9368

L'acido salicilico allo stato di soluzione solida, sarà dunque:

$$4,90-3,9368 = 0,9632$$

Cioè su 100 parti di acido salicilico contenuto nella miscela fusa se ne separano **17,20** allo stato di soluzione solida.

V. Esperienza.

Composizione della miscela

Acido benzoico	gr.	24,50	pari	a	84,98	per cento
„ salicilico	„	1,94	„	a	7,51	„
Antracene	„	1,84	„	a	7,51	„
	gr.	28,18			100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 1,2210
In essa si trovò:

Acido salicilico	gr.	0,08083
Antracene	„	0,0657

In 100 parti di massa cristallina sono quindi contenuti di:

Acido salicilico	parti	6,62
Antracene	„	5,38
Acido salicilico allo stato di soluzione solida		1,24

Cioè su 100 parti di acido salicilico contenute nella miscela fusa se ne separano **16,60** allo stato di soluzione solida.

Riassunto delle cinque esperienze.

Concentrazione dell'acido salicilico nella soluzione primitiva:

I.	II.	III.	IV.	V.
6,03 %	8,65 %	9,67 %	5,60 %	7,51 %

Concentrazione dell'acido salicilico nella soluzione solida :

1,47	—	1,89	0,9632	1,24 %

Su 100 parti di acido salicilico disciolto se ne separano:

24,30 (1)	—	19,54	17,20	16,60

Con tali esperienze ritengo di avere provato che l' acido salicilico cristallizza in parte col benzoico quando si fa congelare una soluzione formata da questi due corpi. Dunque a tale causa soltanto devesi attribuire il comportamento crioscopico anormale delle soluzioni benzoiche di acido salicilico; e lo stesso fatto si può ritenere come dimostrato per l' acido metaossibenzoico, anche più anormale dell'isomero forse perchè il suo punto di fusione più elevato, ne induce la separazione con il solvento in proporzione maggiore.

Le numerose anomalie crioscopiche da me finora osservate e dipendenti da analogia di costituzione tra corpo disciolto e solvente, possono essere attribuite alla formazione di soluzione solida anche quando fra la forma cristallina delle sostanze in questione, non esistono delle relazioni di isomorfismo.

Bologna. Laboratorio di Chimica generalo della R. Università. Ottobre 1895.

---

(1) Il risultato di questa prima esperienza doveva necessariamente superare quelli delle altre, perchè commettendosi un errore in meno nella determinazione della difenilammina, vien diminuiia erroneamente anche la quantità di acqua madre trattenuta dai cristalli e conseguentemente si accresce la proporzione di acido salicilico, che è effettivamente in essi.

Ricerche sull'acido naftalindicarbonico 1-5 e suoi derivati;

di PIETRO MORO.

(*Giunta il 1 dicembre 1895*).

I derivati bisostituiti della naftalina esistono in 10 modificazioni isomere, in conseguenza di ciò debbono esistere dieci acidi bicarbonici della naftalina, dei quali finora solamente sette sono conosciuti e sono :

L' acido naftalindicarbonico α come pure la modificazione β sono stati studiati e preparati da Ebert e Merz [1] che li chiamarono α e β. Essi ottennero l' acido α distillando una parte di un sale alcalino dell'acido α-naftalin-disolfonico con una parte e mezza di KCN e decomponevano il nitrile formatosi riscaldandolo con una soluzione di potassa nell'alcool amilico. Quest'acido fonde al di sopra di 300^0 e si decompone riscaldato con CaO in CO_2 e naftalina.

L'acido naftalindicarbonico β, di cui il nitrile è stato preparato da Ebert e Merz [2] per distillazione del sale alcalino dell' acido β-naftalindisolfonico e che fonde a 296-297^0, rassomiglia molto all'acido α ed è anch'esso fusibile al di sopra di 300^0.

Darmstädter e Wichelhans [3] prepararono il nitrile dell' acido γ-naftalindicarbonico distillando un sale alcalino dell' acido monobromonaftalinsolfonico con KCN e fonde a 204^0. L'acido stesso non era fusibile a 240^0 ed è insolubile nell'acqua bollente.

Il nitrile dell'acido δ-naftalindicarbonico fu preparato dagli stessi distillando un sale alcalino dell'acido monobromo-α-naftalinsolfonico col cianuro potassico ed ha per punto di fusione 236^0.

L'acido ε-naftalindicarbonico è stato preparato pure da Darmstädter e Wichelhans [4] saponificando il nitrile corrispondente. Quest'ultimo l'ottennero distillando un sale alcalino dell'acido monobromo-β-naftalinsolfonico con KCN e fonde a 170^0.

Un altro acido naftalindicarbonico fu ottenuto da Claus e Meix-

[1] Berichte **9**, 606.
[2] Berichte **9**, 605.
[3] Annalen **152**, 306.
[4] Annalnn **152**, 309.

ner [1] facendo bollire per 6 o 7 giorni l'acido diossinaftalindicarbonico con BJ concentrato e fosforo amorfo. È solubile nell'alcool e fonde a 250-253^0, riscaldato con CaO si decompone in CO_2 e naftalina.

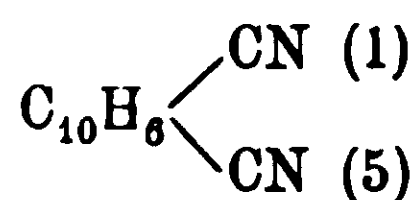
L'acido naftalindicarbonico più importante è quello chiamato acido naftalico e che contiene i carbossili nella posizione 1-8. Quest' acido è stato ottenuto con parecchi metodi sintetici, tra i quali da Behr e Dorp [2] ossidando l'acenaftene con l' acido cromico, e secondo Bamberger e Philip [3] ossidando il pirenchetone con $KMnO_4$ e pure dagli stessi dall'acido 1-8 amidonaftoico per trasformazione di NH_2 in COOH. È formato da aghi solubili nell' alcool, che a 140-150^0 si trasformano in anidride senza fondere. L'anidride fonde a 266^0.

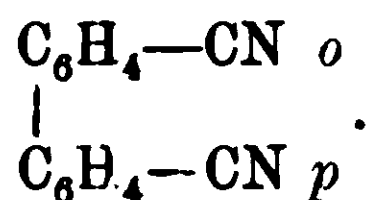
Tissot aveva preparato nel laboratorio chimico dell'Università di Ginevra il nitrile di un acido dicarbonico partendo dalla naftalindiamina contenente i due gruppi NH_2 in 1-5.

Ottenne questo nitrile col metodo di Sandmeyer e per saponificazione l'acido corrispondente, che contiene pure i carbossili in 1-5. Egli non potè purificarlo sufficientemente ottenendo quindi dei risultati erronei nelle analisi.

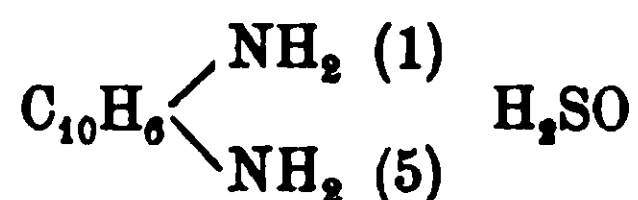
Debbo alla gentilezza del Prof. Graebe l'avermi concesso di poter continuare dette ricerche nel laboratorio chimico dell'Università di Ginevra e mi permetto qui di esprimergli la mia riconoscenza.

Preparazione del cianuro della naftalinadiamina.

$$C_{10}H_6\begin{cases} CN\ (1) \\ CN\ (5) \end{cases}$$

Questa preparazione è stata fatta col metodo di Sandmeyer [4], come l'ha indicato egli stesso per preparare il cianuro della naftalinadiamina

$$\begin{array}{l} C_6H_4—CN\ o \\ \ | \\ C_6H_4—CN\ p \end{array}$$

[1] Journal pr. [2] **37**, 8.
[2] Annalen **172**, 266.
[3] Berichte **20**, 243.
[4] Berichte (84) **17**, 1633 e 2653.

A tal uopo 16 gr. di solfato di naftalinadiamina

$$C_{10}H_6\begin{cases}NH_2 \ (1)\\NH_2 \ (5)\end{cases} H_2SO$$

sono stati addizionati di 27 grammi di acido cloridrico (4,56 acido cloridrico gassoso) del peso speciticico di 1,17 e di 130 $cm.^3$ di acqua. Il tutto venne ben raffreddato da una miscela di ghiaccio pesto e di sale e con pezzi di ghiaccio all'interno. Agitando continuamente ho aggiunto una soluzione concentrata di nitrito di sodio (13 gr. a 96 $^0/_0$). È assolutamente indispensabile di ben raffreddare in modo da non oltrepassare il zero durante la diazotazione, giacchè il corpo diazotato è pochissimo stabile e si decompone già in parte alla temperatura del ghiaccio fondente. Appena terminata la diazotazione ho introdotto il prodotto della reazione in una gran capsula contenente una soluzione di cianuro doppio di rame e di potassio preparata secondo le indicazioni di Sandmeyer nelle proporzioni seguenti : 50 gr. $CuSO_4$ sciolti in 300 $cm.^3$ d' acqua bollente, quindi aggiungere poco a poco 51 gr. di KCN a 96 $^0/_0$ polverizzato finamente. La soluzione riscaldata da 90 a 100^0 decompone la sostanza diazoica e precipita un nitrile color cioccolatta, mentre si sviluppa una gran quantità di azoto. Ho filtrato dopo 12 ore, lavato con acqua bollente, disseccato e purificato cristallizzando il nitrile dall'alcool o ancora meglio per sublimazione. Lo si sbarazza in tal modo dalle impurità e dai prodotti di decomposizione. Questo cianuro sublima benissimo in aghi bianchi leggermente colorati in giallo e che hanno un punto di fusione costante di 256-257^0.

Ricristallizzandolo con nero animale si ottengono degli aghi com pletamente bianchi che fondono a 266-267^0 (corr.).

È insolubile nell'acqua, solubile nell' alcool, l'acido acetico glaciale e l'etere. Dai due primi solventi cristallizza in prismi bruno rossastri e contiene ancora molte impurità. Il miglior metodo di purificazione è quello di sublimarlo, scaldarlo quindi con nero animale e cristallizzarlo dall'alcool, si ottiene così in aghi completamente bianchi.

Sottoposto all'analisi questo nitrile ha dato i risultati seguenti:

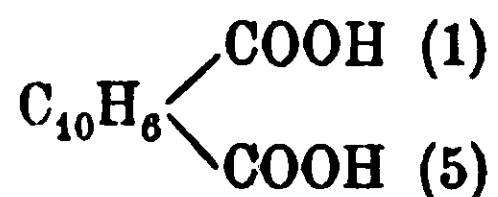
Analisi :

I. gr. 0,1533 gr. di sostanza disseccata a 100° hanno dato: 0,0450 gr. di H_2O e 0,4542 gr. di CO_2.

II. 0,1350 gr. di sostanza hanno dato 18,6 cm.³ di azoto a 17° e 735 mm. di pressione.

	calcolato per $C_{12}H_6N_2$	trovato I.	trovato II.
H=	3,38	3,91	—
C=	80,90	80,92	—
N=	15,73	—	15,52

PREPARAZIONE DELL'ACIDO NAFTALINDICARBONICO 1-5

$$C_{10}H_6\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (5)\end{cases}$$

Ho effettnata la saponificazione del nitrile in tre modi differenti:

I. *Saponificazione eolla potassa alcoolica.*

50 gr. di nitrile impuro furono fatti bollire per tre giorni con 200 gr. di KOH sciolti in un litro di alcool e 150 gr. di acqua. Si produce un notevole sviluppo di ammoniaca al principio e solamente verso la fine del terzo giorno potei constatare una sensibile diminuzione di tale sviluppo. Il liquido colorato fortemente in bruno venne sbarazzato per distillazione dall'alcool, quindi ripreso con acqua. Aggiungendo dell'acido cloridrico ho ottenuto un precipitato fioccoso bruno di acido naftalindicarbonico 1-5. È impossibile purificarlo per cristallizzazione essendo insolubile nell'acqua, ligroina e benzol, delle tracce inapprezzabili si disciolgono nell'alcool, etere e cloroformio bollenti come pure nel fenol. Quest'acido si avvicina all'acido ftalico perchè sembra infusibile, giacchè a 286° non fondeva ancora e a temperature più elevate sembra si decomponga. L'ho purificato sciogliendolo nell'ammoniaca e facendolo bollire con carbone animale, quindi svaporata la soluzione del sale di ammonio formatosi, fino a formazione di una crosta cristallina alla superficie del liquido, sciolto nel carbonato di sodio e aggiunto

dell'acqua; facendo quest'operazione una o due volte (quasi sempre basta una sola volta) e precipitando con acido cloridrico si ottiene un precipitato completamente bianco di quest'acido.

Sottoposto all'analisi questo corpo mi diede i seguenti risultati:

Analisi :

I. 0,1083 gr. di sostanza disseccata a 100^0 hanno dato: 0,0369 gr. di H_2O e 0,2636 gr. di CO_2.

II. 0,1650 gr. di sostanza disseccata a 100^0 hanno dato: 0,0549 gr. di H_2O e 0,4022 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{12}H_8O_4$	trovato	
		I.	II.
C=	66,66	66,38	66,54
H=	3,70	3,78	3,75
O=	29,64	29,84	29,70

II. *Saponificazione con acido cloridrico concentrato.*

Scaldando con acido cloridrico concentrato in tubo chiuso a 275–280^0 si ottiene lo stesso corpo con sviluppo di gas (senza dubbio anidride carbonica e un lieve odore di naftalina). Ciò proviene molto probabilmente dalla decomposizione parziale dell' acido formato. Del resto il corpo ottenuto dalla reazione venne purificato come il prodotto precedente e si comporta nello stesso modo verso i solventi ed il calore.

III. *Saponificazione con $H_2SO_4 + H_2O$.*

Questo metodo dà il peggior rendimento. La saponificazione fu fatta con un miscuglio composto di una parte di acqua e due parti di acido solforico concentrato.

Rendimenti.

Il metodo più comodo è quello per mezzo delia saponificazione colla potassa alcoolica. Al principio saponificavo il nitrile puro ma v' erano molte perdite nella purificazione di esso; in seguito feci molte prove per cercare di migliorarne il rendimento, variando i

rapporti in peso tra la potassa alcoolica, il nitrile e l'acqua, e dopo una decina di esperienze mi sono arrestato alle quantità indicate più sopra.

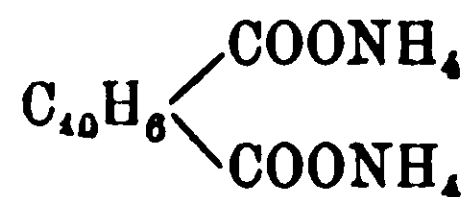
Il massimo del rendimento ottenuto era del 24 % del nitrile impuro e 100 % del nitrile puro, vale però meglio saponificare il nitrile impuro.

La saponificazione con acido cloridrico concentrato dà lo stesso rendimento del metodo precedente, però le difficoltà che si incontrano sempre nello scaldare i tubi chiusi ad alta temperatura, alle quali non vanno disgiunte le quasi inevitabili esplosioni, rendono questo metodo poco raccomandabile.

Infine la saponificazione con $H_2SO_4 + H_2O$ non dà che il 40 % del peso del nitrile puro impiegato ed il 10 % del nitrile impuro.

Derivati dell'acido naftalindioabbonico.

Sale di ammonio.

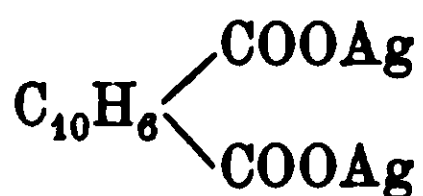
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}COONH_4\\COONH_4\end{matrix}\right.$$

Ho disciolto l'acido impuro nell'ammoniaca, scaldato con carbone animale e precipitata la soluzione scolorita con acido cloridrico per ottenere l'acido puro, quindi disciolto nel carbonato di ammonio e svaporata la soluzione per qualche tempo, le ultime impurità restano in sospensione. Questo sale cristallizza in prismi brunastri.

Determinazione di azoto.

0,1552 gr. di sale disseccato a 100 hanno dato 15 cm.^{3} di azoto a 20^0 e 733 mm. di pressione.

	calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_4$	trovato
N=	11,19	10,69

Sale di argento

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}\right.$$

Fu ottenuto sciogliendo l'acido nell'ammoniaca, svaporato l'ee-

cesso e precipitato con $AgNO_3$, lavato con acqua calda nella quale il sale e insolubile e disseccato; ottenni in tal modo una polvere colorata lievemente in violetto.

Le analisi mi diedero i seguenti risultati:

I. 0,1891 gr. di sale disseccato a 100° hanno dato:

0,0252 gr. H_2O

0,2324 gr. CO_2

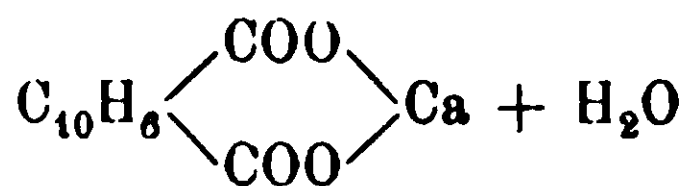
0,0931 gr. Ag.

II. 0,1560 gr. di sale riscaldato con calce hanno dato:

0,1036 gr. AgCl.

	calcolato per	trovato	
	$C_{12}H_6O_4Ag_2$	I.	II.
C =	33,49	33,51	—
H =	1,39	1,48	—
Ag=	50,23	49,83	50,05

Sale di calcio

$$C_{10}H_6\begin{array}{c}\diagup COO \diagdown \\ \diagdown COO \diagup\end{array}Ca + H_2O$$

L'ho preparato riscaldando l'acido ben polverizzato con un eccesso di carbonato di calce in polvere ed acqua, filtrando e svaporando la soluzione; per raffreddamento si formano dei prismi bruno-rossastri facilmente solubili nell'acqua ed alcool. Questo sale cristallizza con una molecola di acqua, risponde quindi alla formola soprasegnata.

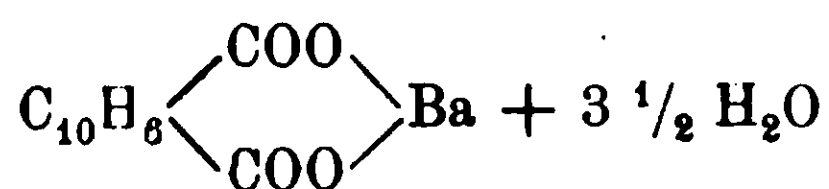
Analisi:

I. 0,1831 gr. di sale disseccati all'aria e scaldati fino a 150° a peso costante subirono una diminuzione in peso di 0,0122 gr.

II. 0,1831 gr. di sale trattenuti come sopra hanno dato: 0,0958 gr. di $CaSO_4$ = 0,0282 gr. di calcio.

	calcolao per $C_{12}H_6O_4Ca + H_2O$	trovato
Ca =	15,74	15,42
H_2O=	6,66	6,62

Sale di bario

$$C_{10}H_6\langle{}^{COO}_{COO}\rangle Ba + 3\ {}^1/_2\ H_2O$$

Scaldai in un palloncino dell' acido con carbonato di bario in polvere ed acqua per qualche tempo, quindi filtrato e svaporata la soluzione fino a formazione di una crosta alla superficie del liquido. Raffreddando la soluzione ottenevo il sale in forma di prismi leggermente rossastri, che cristallizzano con 3 $^1/_2$ mol. di acqua e sono solubili nell'acqua ed alcool.

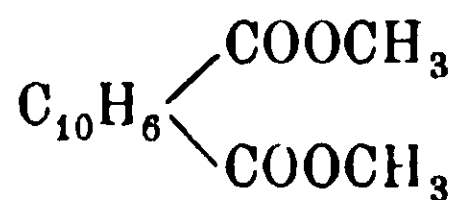
Analisi :

I. 0,1450 gr. di sale disseccato all' aria e scaldato a 150^0 fino a peso costante ebbero una perdita di peso gr. 0,0222.

II. La stessa quantità di sale mi diede: 0,0960 gr. di $BaSO_4$=0,0565 grammi di Ba.

	calcolato per $C_{12}H_6O_4Ba + 3\ ^1/_2\ H_2O$	trovato
Ba =	39,04	39,01
H_2O=	15,31	15,22

Etere metilico

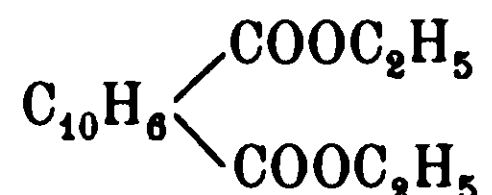
$$C_{10}H_6\langle{}^{COOCH_3}_{COOCH_3}$$

In un palloncino unito con refrigerante ascendente vennero scaldati a bagno maria 2 gr. di acido ed un eccesso di alcool metilico per parecchie ore facendo passare una corrente continua di acido cloridrico gassoso e secco.

L'acido si scioglie e la soluzione si colora mano mano in giallo quindi in rosso e raffreddandola si ottengono degli aghetti gialli solubili nell' etere, l'alcool e il benzol. Svaporato a secco ho eliminato tutto l'acido cloridrico, quindi sciolto in alcool metilico ed ho ottenuto l'etere in forma di lamettine colorate in bruno-chiaro che fondono a 114-115^0 (corr.).

Analisi :

0,0936 gr. di sostanza disseccata a 100^0 hanno dato: 0,0444 gr. di H_2O e 0,2373 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{14}O_4H_{12}$	trovato
C=	68,85	69,12
H=	4,92	5,27

Etere etilico

Ho scaldato a bagno maria per 5 ore 0,7 gr. di sale di argento colla quantità calcolata di C_2H_5J ed un eccesso di alcool assoluto in un palloncino con refrigerante ascendente. Il sale si discioglie poco a poco nel tempo istesso che si separa AgJ. Allorchè, dopo 5 ore giudicai la separaziane di AgJ completa, filtrai, lavai con alcool bollente e raffreddai la soluzione mettendola in una miscela frigorifera. Dopo qualche tempo si depongono degli aghi bianchii che dopo parecchie cristallizzazioni fondono a 123-124^0 (corr.). 0,7 gr. di sale di argento mi diedero 0,37 gr. di etere puro. Quest'etere è solubile nei solventi ordinari.

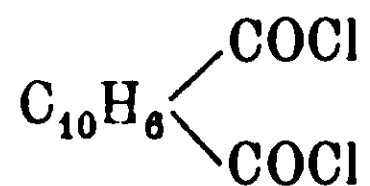
Analisi :

I. 0,1166 gr. di sostanza disseccata a 100^0 hanno dato: 0,0611 gr. di H_2O e 0,2985 gr. di CO_2.

II. 0,1452 gr. di etere etilico secco hanno dato: 0,0765 gr. di H_2O e 0,3744 gr. di CO_2.

	calcolato per	trovato	
	$C_{16}O_{11}H_{16}$	I	II.
C=	70,58	69,85	70,35
H=	5,88	5,83	5,92

Cloruro

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup COCl \\ \diagdown COCl\end{matrix}$$

Questo corpo è stato preparato in tre modi :

1° Anzitutto l' ho preparato mescolando 2 gr. di acido finamente polverizzato e secco con 2 molecole di PCl_5, introducendo

la miscela in un palloncino di frazionamento munito di refrigerante ascendente. Dopo qualche tempo la massa si riscalda spontaneamente; scaldai quindi, tenendo il liquido in ebollizione per alcuni minuti, distillai il $POCl_3$ formatosi nella reazione, agitai il prodotto con ligroina, filtrai e lo asciugai.

Un'analisi fatta di questo prodotto, ch'era ancora molto impuro, mi dava solamente la metà del cloro, che corrisponde alla formola enunciata di sopra. In seguito lo purificai cristallizzandolo dal cloroformio nel quale è facilmente solubile; lo si ottiene in aghi bianchi fusibile a 155-156° (corr.). Si scioglie pure nel benzol. l'alcool ed un poco nell'etere, ma il suo miglior metedo di purificazione e di cristallizzarlo dal. cloroformio.

2° Questo cloruro fu anche preparato nel modo seguente: riscaldando 2 gr. di acido ben secco con 2 molecole di PCl_5 ben polverizzato e mescolato all'acido in tubo lo trovai contenente una massa biancastra ben cristallizzata. Distillai il $POCl_3$, sciolsi quindi la massa nel cloroformio bollente, dal quale cristallizza in aghi bianchi uguali a quelli sopradescritti e che fondono alla medesima temperatura.

3° Un terzo metodo per preparare questo corpo è quello che ho usato il più delle volte. Scaldavo 2 gr. di acido con 2 $^1/_2$ mol. di PCl_5 in un palloncino da distillare, in bagno ad olio a 120°, facendovi passare una cerrente di acido carbonico secco. Si riscalda molto lentamente e tutto il $POCl_3$ formatosi distilla. Si purifica il prodotto grezzo come precedentemente per mezzo del cloroformio bollente ed il corpo così ottenuto fonde anche a 155°. Questo cloruro è abbastanza stabile; ma lasciato per qualche giorno all'aria si trasforma in parte nell'acido corrispondente. Il secondo metodo in tubo chiuso dà il miglior rendimento, giacchè da 2 gr. d'acido ottenevo 1-2 gr. di cloruro completamente puro, mentre gli altri metodi non ne danno che 0,5 gr. partendo dalla stessa quantità di acido.

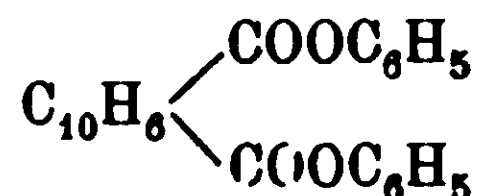
Analisi:

I. 0,0959 gr. di sostauza disseccata a 100° diedero: 0,1087 gr. di AgCl = 0,0268 gr. di Cl

II. 0,1320 gr. di cloruro secco scaldato con CaO hanno dato: 0,1495 gr. di AgCl = 0,370 di Cl.

	calcolato per $C_{12}H_6O_2Cl_2$	trovato I.	II.
Cl=	28,06	28,03	28,04

Etere fenilico

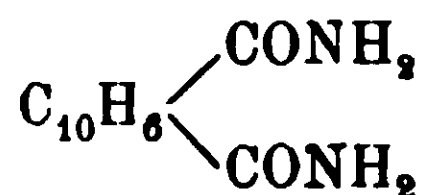
$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup COOC_6H_5\\ \diagdown COOC_6H_5\end{matrix}$$

Fui spronato a preparare quest'etere per eliminare ogni incertezza sulla costituzione del cloruro, che le prime esperienze rappresentavano come avente un solo atomo di cloro. A tal uopo scaldai per qualche tempo al bagno maria in un palloncino munito di refrigerante ascendente il cloruro con un eccesso di fenol, il prodotto della reazione formava per raffreddamento una massa cristallina. L'ho scaldato con alcool, filtrato, lavato con alcool per sciogliere l'eccesso di fenol. Questo corpo si scioglie facilmente nell'etere, il benzol e la ligroina. L'ho cristallizzato a più riprese dal benzol ed ottenuto allo stato di una massa cristallina bianca che fonde a 198–199° (corr.).

Analisi :

0,1557 gr. di sostanza secca mi fornirono : 0,0628 gr. di H_2O e 0,4442 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{24}H_{16}O_4$	trovato
C=	78,25	77,83
H=	4,34	4,48

Amide

$$C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup CONH_2\\ \diagdown CONH_2\end{matrix}$$

Per la preparazione di questo corpo ho impiegato parecchi metodi :

1° Distillando 2 gr. di sale di ammonio ben secco in una piccola storta. Si sviluppa anzitutto dell'ammoniaca, quindi acqua; in seguito distillano vapori bianchi poi gialli, che si condensano in

massima parte nel pallone ricettatore; verso la fine distilla una massa bruna avente la consistenza del cauotchouc e che lasciata parecchi giorni nell'essiccatore non s'induriva. Questa massa è solubile nell'alcool, poco solubile nel benzol e cloroformio. Cristallizzata dall'alcool si ottiene in aghi gialli.

2° 1 grammo di sale di ammonio completamente secco venne scaldato in tubo chiuso a 230° durante 5 ore, si depongono delle goccie di acqua sulle pareti; la massa che sembrava quasi inalterata venne ripresa dall'alcool, dal quale cristallizza in aghi gialli che sono pure un po' solubili nel benzol e cloroformio. Il rendimento che danno questi due metodi è buonissimo, il primo dei due è molto più comodo ma per disgrazia non si forma l'amide, come potei constatare in appresso. Feci in seguito delle modificazioni al metodo, scaldando il sale di ammonio, che avevo messo in una navicella di grandi proporzioni in un tubo di vetro di Boemia; terminata la distillazione, ritiravo la navicella e sciogliévo il contenuto del tubo nell'alcool. Questo corpo sublima in bellissimi aghi gialli. Cercai di purificarlo cristallizzandolo diverse volte dall'alcool, quindi sublimandolo e lo ricristallizzavo dall'alcool stesso, ma non potei mai ottenere un buon punto di fusione di questo corpo, che fondeva secondo il suo stato di maggiore o minor purezza tra degli intervalli variabili (170-240°) in media o senza nemmeno fondere completamente. Le analisi fatte a più riprese mi facevano supporre essere in presenza di uo corpo avente un solo gruppo NH_2. Non descriverò i numerosi assaggi fatti per riuscire a purificare il suddetto corpo, che non mi fornirono risultati migliori; ciò che però potei accertare in tutto questo lavoro è, che il corpo era, senza dubbio, formato da un miscuglio di cui la maggior parte era solubile in NaOH e gli alcali in genere ed il resto completamente insolubile negli stessi.

Feci agire a freddo durante qualche tempo l'ammoniaca concentrata sul miscuglio, filtravo e lavavo quindi con acqua ammoniacale, sciogliévo ciò che restava sul filtro in alcool in cui si scioglie facilmente a caldo, si scioglie anche in parte in CS_2 e nella ligroina. La soluzione scaldata con nero animale si scolora completamente lasciando deporre dei bei cristalli in forma di aghi bianchi fondenti a 267-267°,5. Questo corpo è identico al nitrile ottenuto dalla naftalinadiamina col metodo di Sandmeyer, le analisi fatte vennero a confermare tal fatto.

Analisi :

I. 0,1347 gr. di sostanza seccata a 100° mi diedero : 0,0412 gr. di H_2O e 0,4079 gr. di CO_2.

II. 0,0995 gr. di sostanza secca han fornito 14,6 cm.³ di azoto a 21° e 726,5 mm. di pressione.

III. 0,1560 gr. di sostanza diedero 22,5 cm.³ di azoto a 21° e 727 mm. di pressione.

	calcolato per $C_{12}H_6N_2$	trovato I.	II.	III.
C=	80,90	80,72	—	—
H=	3,38	3,40	—	—
N=	15,72	—	16,07	15,87

La parte solubile in ammoniaca.

L'ho precipitata con acido cloridrico, filtrata, lavata cou acqua fredda, seccata, si presenta allo stato di massa cristallina completamente bianca, ch'è solubilissima nell'alcool, si scioglie anche nel cloroformio, l'etere, il benzol, è insolubile nella ligroina, l'ho cristallizzata dall'alcool ed ottenuta in forma di aghi bianchi, che scaldati cominciano a decomporsi a 240°.

Analisi :

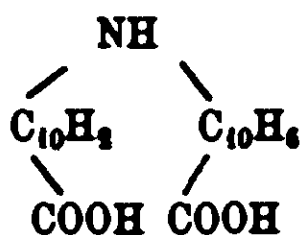
I. 0,1200 gr. di sostanza, seccata a 100°, mi fornirono 3,6 cm.³ di azoto a 20° e 729 mm. di pressione.

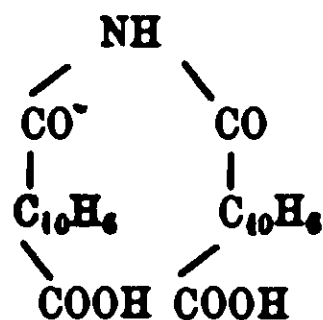
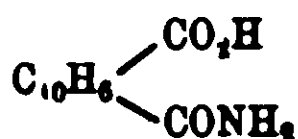
II. 0,1717 gr. di sostanza mi han dato 5,4 cm.³ di azoto a 19° e 722 mm. di pressione.

III. 0,1511 gr. di sostanza diedero: 0,0586 gr. di H_2O e 0,4124 gr. di CO_2.

IV. 0,1611 gr. a 100° han fornito : 0,0589 gr. di H_2O e 0,4362 gr. di CO_2.

	trovato I.	II.	III.	IV.
C=	—	—	74,43	73,85
H=	—	—	4,31	4,12
N=	3,43	3,44	—	—

calcolato par

	NH / $C_{10}H_6$ $C_{10}H_6$ / COOH COOH	NH / CO CO / $C_{10}H_6$ $C_{10}H_6$ / COOH COOH
C=	73,99	69,72
H=	4,64	3,63
N=	3,44	3,38

$C_{10}H_6 \langle {CO_2H \atop CONH_2}$

C=	66,98
H=	4,19
N=	6,50

Questo corpo è, senza dubbio, un acido o un composto a funziono acida, giacchè si scioglie con facilità negli alcali a freddo. Allo scopo di conoscere la sua vera grandezza molecolare preparai diversi derivati.

Sale di argento.

Fu preparato sciogliendo il corpo nell'ammoniaca, svaporandone l'eccesso e precipitando con $AgNO_3$, filtrato, lavato con acqua alla pompa e disseccato. In questo stato formava una polvere biancastra cristallina. Ne preparai un'altra porzione precipitando direttamente la soluzione del sale di bario con nitrato di argento.

Analisi :

I. 0,1202 gr. di sale secco fornirono 0,0559 gr. di AgCl=0,0420 gr. di Ag.

II. 0,1530 gr. di sale secco diedero 0,1079 gr. di AgCl=0,0534 gr. di Ag.

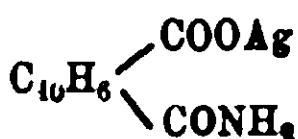
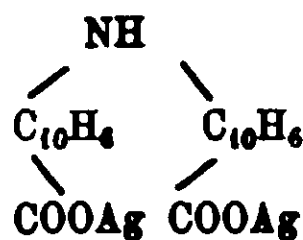
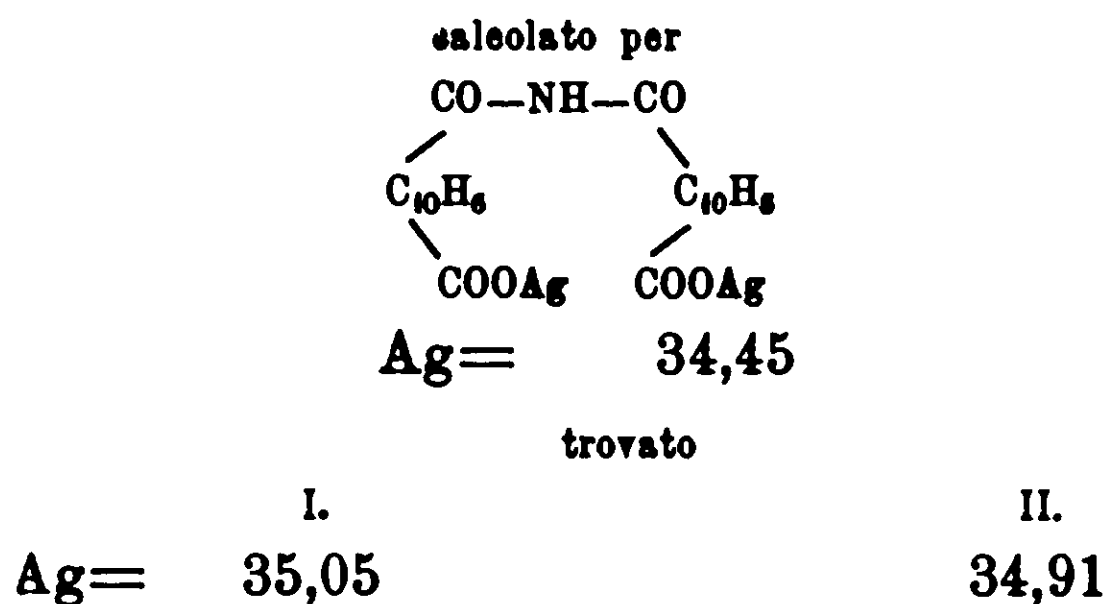
calcolato per

	$C_{10}H_6 \langle {COOAg \atop CONH_2}$	NH / $C_{10}H_6$ $C_{10}H_6$ / COOAg COOAg
Ag=	33,70	37,81

calcolato per

$$
\begin{array}{c}
CO-NH-CO \\
/ \qquad\quad \backslash \\
C_{10}H_6 \qquad C_{10}H_6 \\
\backslash \qquad\quad / \\
COOAg \quad COOAg
\end{array}
$$

Ag= 34,45

trovato

	I.	II.
Ag=	35,05	34,91

Sale di calcio.

Ho disciolto il corpo nell'ammoniaca, svaporato l'eccesso, quindi aggiunto una soluzione concentrata di $CaCl_2$; per raffreddamento dopo avere svaporata alquanto la soluzione, si hanno delle lamette gialle.

Fu preparato anche facendo bollire per qualche tempo il corpo con un eccesso di $CaCO_3$ ed acqua, quindi filtrata.

Svaporando la soluzione all'aria cristallizza il sale come sopra.

Analisi :

I. 0,1800 gr. di sale seccato all'aria perdono 0,0163 gr. di acqua e danno 0,0583 gr. $CaSO_3$ corrispondenti a 0,0171 gr. Ca.

II. 0,1271 gr. di sale perdono scaldati fino a 150^0 a peso costante 0,0155 gr. d'acqua e fornirono 0,0399 gr. di $CaSO_4$=0,0117 gr. di Ca.

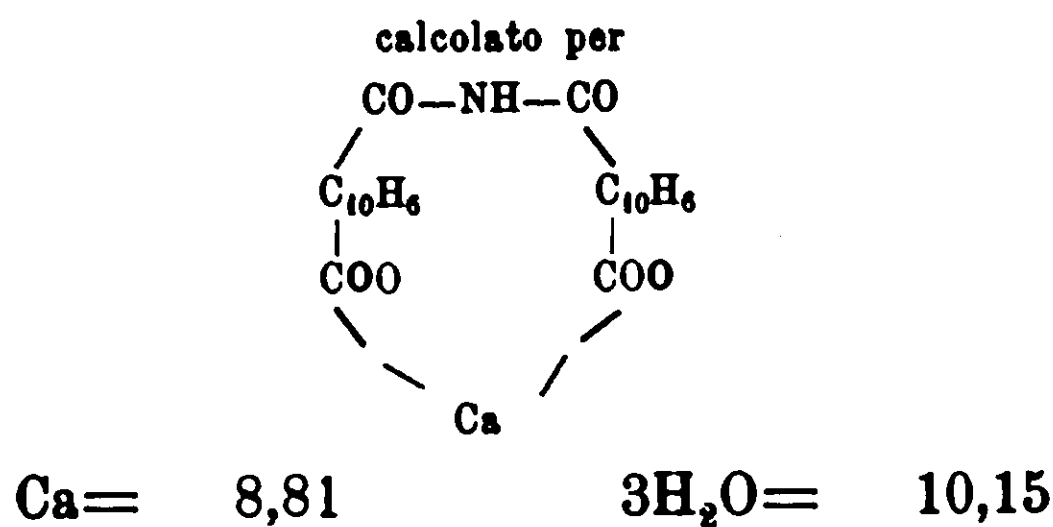
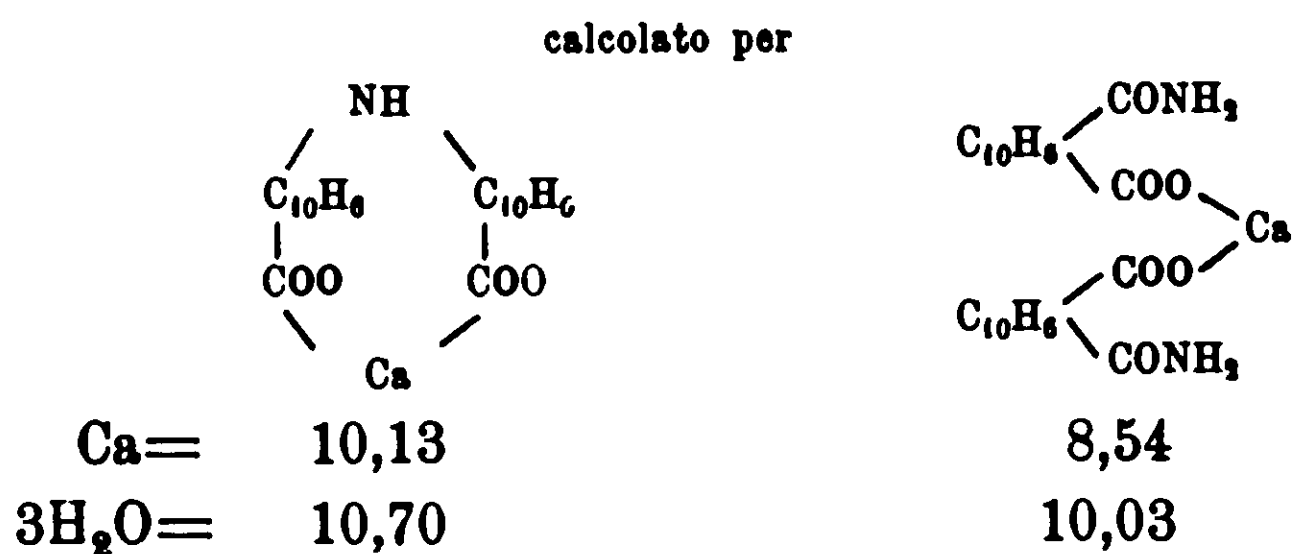
calcolato per

$$
\begin{array}{c}
NH \\
/ \qquad \backslash \\
C_{10}H_6 \quad C_{10}H_6 \\
| \qquad\quad | \\
COO \quad COO \\
\backslash \qquad / \\
Ca
\end{array}
\qquad\qquad
C_{10}H_6 \begin{array}{l} /CONH_2 \\ \backslash COO \backslash \end{array} Ca \quad C_{10}H_6 \begin{array}{l} /COO / \\ \backslash CONH_2 \end{array}
$$

Ca=	10,13	8,54
$3H_2O$=	10,70	10,03

calcolato per

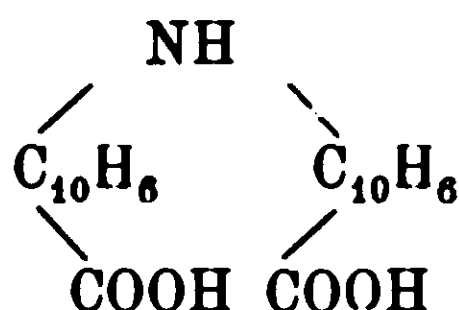
$$
\begin{array}{c}
CO-NH-CO \\
/ \qquad\quad \backslash \\
C_{10}H_6 \qquad C_{10}H_6 \\
| \qquad\qquad | \\
COO \qquad COO \\
\backslash \qquad\quad / \\
Ca
\end{array}
$$

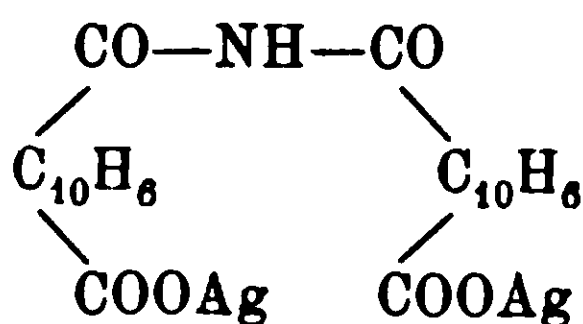
Ca= 8,81 $3H_2O$= 10,15

	trovato	
	I.	II
Ca=	9,56	9,20
H_2O=	9,05	9,04

Sale di bario.

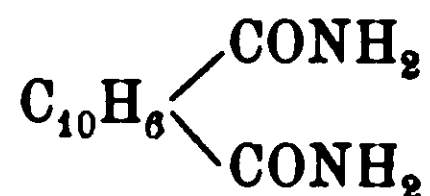
Un grammo del corpo venne disciolto in una soluzione concentrata di barite e riscaldato per qualche tempo all'ebollizione, quindi feci passare attraverso alla soluzione una corrente di anidride carbonica fino che non si precipitava più $BaCO_3$; scaldai fino ad avere scacciato l' eccesso di anidride carbonica e filtrai. Il sale cristallizza in mammelloni gialli.

L'analisi non ne fu eseguita.

Le analisi del corpo di partenza si avvicinano più alla formola

mentre quelle del sale di argento piuttosto all'altra formola

$$\begin{array}{ccc} & CO-NH-CO & \\ \diagup & & \diagdown \\ C_{10}H_6 & & C_{10}H_6 \\ \diagdown & & \diagup \\ COOAg & & COOAg \end{array}$$

e le analisi del sale di calcio sarebbero approssimative tanto per l'una come per l'altra. In presenza di tali irregolarità non continuai a studiare il suddetto corpo.

PREPARAZIONE DELL'AMIDE

$$C_{10}H_6 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$$

Non avendolo potuto ottenere distillando il sale di ammonio cercai riuscire per mezzo del cloruro. Una prima prova fa fatta

da me nel tempo istesso che lo preparavo col sale di ammonio, riscaldando il cloruro con ammoniaca concentrata in un palloncino unito ad un refrigerante ascendente, ma questo metodo è poco raccomandabile non avendo l'ammoniaca il tempo di reagire. Filtrai e per raffreddamento deponevansi dei fiocchi bianchi contenenti azoto e cloro, ma il rendimento ne era minimo.

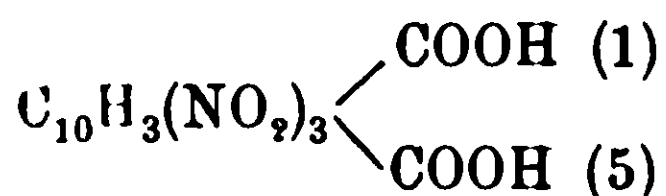
Il vero metodo che dà un eccellente rendimento è quello di scaldare il cloruro con un eccesso di carbonato di ammoniaca. Il prodotto della reazione venne trattato con acqua, filtrato, fatto bollire con alcool e filtrato nuovamente. Si presenta come corpo amorfo, di un colore biancastro, insolubile in tutti i solventi ordinari; si scioglie solo nell'acido cloridrico concentrato.

Determinazione di azoto.

0,1816 gr. di sostanza, seccata a 100°, mi fornirono 20,7 cm.³ di azoto a 18° e 726 mm. di pressione.

	calcolato per $C_{12}H_{10}O_2N_2$	trovato
N=	13,01	12,62

Acido trinitronaftalindicarbonico

$$C_{10}H_3(NO_2)_3\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (5)\end{cases}$$

Quest'acido venne preparato facendo cadere 2 gr. di acido naftalindicarbonico ben polverizzato in piccole porzioni in un miscuglio di 15 gr. di acido nitrico fumante e 23 gr. di acido solforico cristallizzato. A freddo non ha luogo alcuna reazione, riscaldando al bagno maria l'acido si discioglie poco a poco dando luogo ad un liquido rossastro. Dopo un'ora e mezza tutto l'acido era sciolto e la soluzione fu versata in molt'acqua fredda. Il corpo nitrato si precipita allo stato di polvere gialla, che venne filtrata e lavata con acqua.

Questo corpo è facilmente solubile nell'etere, l'alcool ordinario e metilico, l'acido acetico glaciale; si scioglie molto meno nel clo-

roformio, il benzol e l'acqua bollente. Siccome esso cristallizza assai difficilmente da tutti i mentovati solventi, l'ho estratto con etere, svaporato quest' ultimo quasi completamente e precipitato nuovamente con acqua. Non fonde, si decompone invece col calore.

Il rendimento è piuttosto cattivo: 4 gr. di acido mi diedero appena 1 gr. di acido nitrato.

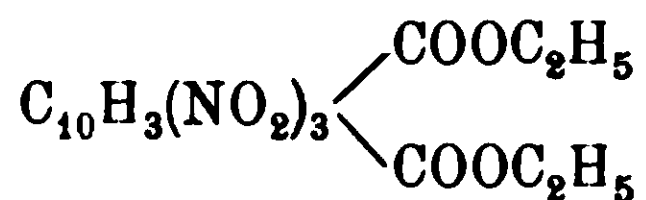
Sciolto in acqua, dà con $AgNO_3$ un precipitato giallo; si scioglie nell'ammoniaca colorando il liquido in rosso.

Determinazione di azoto.

0,1546 gr. di sostanza, seccata a 100^0, mi fornirono 17,5 $cm.^3$ di azoto a 18^0 e 730 mm. di pressione.

	calcolato per $C_{10}H_3(NO_2)_3(COOH)_2$	trovato
N=	12,20	12,32

Etere etilico

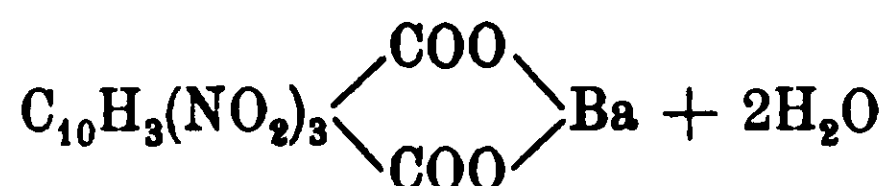
$$C_{10}H_3(NO_2)_3\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$$

Ho fatto passare una corrente di acido cloridrico gassoso in una soluzione dell'acido in alcool assoluto a freddo fino a saturazione, quindi scaldai a bagno maria continuando a far passare la corrente gassosa, poscia versai della soluzione in acqua. L'etere si precipita in una massa bruna, che ho trattata con etere, svaporato questo, disciolto quindi in alcool, dal quale cristallizza in mammelloni bruni che fondono a 152–153° (corr.).

Analisi:

0,1217 gr. di sostanza, seccata a 100^0, mi fornirono: 0,0327 gr. di H_2O e 0,2110 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{16}H_{13}N_3O_{10}$	trovato
C=	47,17	47,35
H=	3,19	2,98

Sale di bario

$$C_{10}H_3(NO_2)_3\left<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right>Ba + 2H_2O$$

Venne preparato sciogliendo l' acido in meno ammoniaca che fosse possibile e precipitando con una soluzione concentrata di $BaCl_2$. Questo sale si scioglie in acqua e cristallizza da questa in forma di aghi bruno-giallicci.

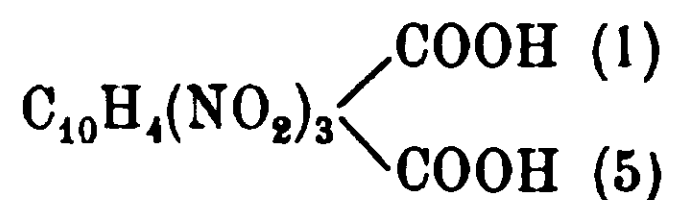
Analisi :

I. 0,1370 gr. di sale disseccato all'aria perdono riscaldati da 100° a 170°, 0,0097 gr. di acqua e danno 0,0515 gr. di $BaSO_4$ che corrispondono a 0,0389 gr. di bario.

II. 0,0722 gr. di sale secco hanno fornito scaldati alla stessa temperatura come sopra fino a peso costante, 0,0048 gr. d' acqua e diedero 0,0351 gr. di $BaSO_4$ = 0,0206 gr. di bario.

	calcolato per $C_{12}H_7N_3O_{12}Ba + 2H_2O$	trovato I.	trovato II.
Ba=	28,03	28,45	28,61
$2H_2O$=	6,89	7,09	6,65

Acido dinitronaftalindicarbonico

$$C_{10}H_4(NO_2)_3\left<\begin{matrix}COOH\ (1)\\COOH\ (5)\end{matrix}\right.$$

Quest'acido venne preparato facendo cadere in piccole porzioni l'acido nell'acido nitrico fumante e bollente, nel quale si discioglie subito. Ho versato la soluzione rossastra nell' acqua ove si precipita un olio bruno, estratto il tutto con etere e svaporato questo quasi completamente. Raffreddando la soluzione eterea in una miscela frigorifera si depositano dopo qualche ora dei cristallini gialli, che filtrai e lavai con pochissima acqua.

Quest'acido, come pure l'acido trinitrato si decompongono poco a poco col calore e scaldati bruscamente danno una piccola esplosione.

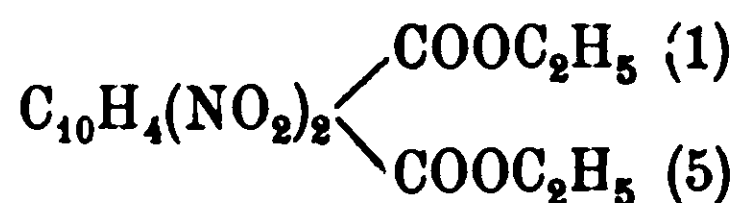
Il rendimento di quest'acido è molto migliore di quello del prodotto trinitrato; infatti 4 gr. di acido naftalindicarbonico mi diedero più di 2 gr. di acido dinitro.

Una determinazione d'azoto eseguita mi diede i seguenti risultati:

0,1514 gr. di sostanza, seccata a 100^0, mi hanno dato a 16^0,5 e 724 mm. di pressione 13 cm.^{3} di azoto.

	calcolato per $C_{12}H_6N_2O_8$	trovato
N=	9,14	9,54

Etere etilico

$$C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}COOC_2H_5 & (1)\\ COOC_2H_5 & (5)\end{cases}$$

L'ho preparato col metodo usuale, facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nel miscuglio di acido e di alcool assoluto; dopo saturazione versai la soluzione in acqua e quindi ho estratto con etere. Da questo solvente cristallizza male, ricristallizzato dall'alcool lo si ottiene in forma di lamettine bianche, che cominciano a fondere a 160^0 con decomposizione. Dopo parecchie cristallizzazioni il punto di fusione rimaneva invariato. Potei constatare per mezzo dell'analisi che il suddetto corpo era puro.

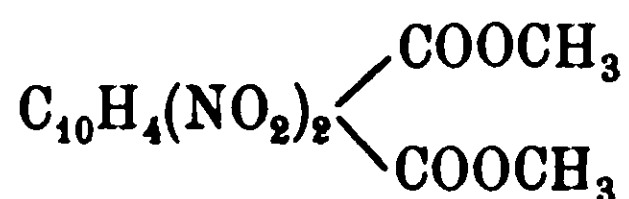
Analisi:

0,1450 gr. di sostanza secca fornirono: 0,0513 gr. di H_2O e 0,2790 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{18}H_{14}N_2O_8$	trovato
C=	53,04	52,52
H=	3,86	3,92

Quest'etere corrisponde dunque, senza alcun dubbio, alla formola sopra enunciata.

Etere metilico

$$C_{10}H_4(NO_2)_2\begin{cases}COOCH_3\\ COOCH_3\end{cases}$$

Preparato facendo passare la corrente di acido cloridrico gassoso nella miscela di acido sciolto in alcool metilico, quindi versato in

acqua, estratto con etere e cristallizzato dall'alcool metilico, lo si ottiene in prismi bruni che fondono decomponendosi a 210–215°. Cristallizzato dall'alcool ordinario non presentava un punto di fusione migliore. Per altro l'analisi provò che esso era sufficientemente puro.

Analisi :

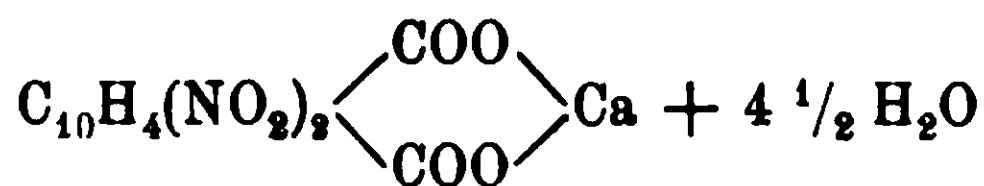
0,1275 gr. di sostanza seccata a 100° mi hanno dato: 0,0351 gr. di H_2O e 0,2368 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{12}H_{10}N_2O_8$	trovato
C=	50,29	50,72
H=	2,99	3,10

Sale d'ammonio

Ottenuto sciogliendo l'acido in pochissima ammoniaca, svaporato l'eccesso, non cristallizza nemmeno dopo avere svaporato fortemente, ma resta allo stato di massa bruna resinosa, che si scioglie facilmente nell'acqua.

Sale di calcio

$$C_{10}H_4(NO_2)_2 \langle {COO \atop COO} \rangle Ca + 4\,{}^1/_2\,H_2O$$

Ho preparato questo sale riscaldando l'acido con un eccesso di carbonato di calcio, filtrato e svaporata la soluzione, cristallizza da questa sostanza in prismi giallo scuri.

L'analisi mi fornì i seguenti risultati :

0,1193 gr. di sale seccato all'aria e scaldati successivamente fino a 170° a peso costante subirono una perdita di 0,0231 gr.; la stessa quantità di sale diede 0,0489 gr. di $CaSO_4$=0,0144 gr. di calcio.

	calcolato per $C_{12}H_4N_2O_8Ca + {}^1/_2\,4H_2O$	trovato
Ca=	11,65	12,11
H_2O=	19,07	19,35

Prodotto nitrato dell' amido.

Ho nitrato l'amido, facendo cadere quest'ultimo in piccole porzioni nell'acido nitrico fumante e bollente nel quale esso si scioglie subito e dopo qualche tempo da questa stessa soluzione si separano al bagno maria dei cristalli gialli, che ho filtrati, lavati eon acqua e cristallizzati dall' alcool, dal quale si ottengono in forma di prismi giallicci facilmente solubili negli alcali, nell'alcool e assai nel benzol. Non fonde ma col calore si decompone.

L'analisi mi fornì i seguenti risultati :

I. 0,1424 gr. di sostanza seccata a 100° mi diede 12 cm.³ di azoto a 15° e 722 mm. di pressione.

II. 0,1312 gr. di sostanza secca fornirono 0,0256 gr. di H_2O 0,2268 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{10}H_5{<}^{NO_2}_{COOH}{}_{CONH_2}$	trovato $C_{10}H_4{<}^{(NO_2)_2}_{(COOH)_2}$ I.	II.
N=	10,72	9,15	9,40
C=	55,43	47,05	47,1
H=	3,07	1,96	2,16

Questo corpo è un acido; essendo facilmente solubile negli alcali è senza dubbio un isomero dell' acido dinitronaftalindicarbonico e siccome risponde perfettamente alla sua formola bruta deve avere i gruppi NO_2 in altra posizione, ciò che sarebbe interessante poter constatare.

Etere etilico.

Ottenuto nel modo generale e cristallizzato dall' alcool fonde a 253-254° (corr.) decomponendosi.

Analisi :

0,1460 gr. di sostanza seccata a 100° fornirono 0,0495 gr. di H_2O e 0,2852 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_{16}H_{14}N_2O_8$	trovato
C=	53,04	53,31
H=	3,86	3,82

\Questo corpo è dunque un isomero dell' etere etilico dell' acido dinitronaftalindicarbonico.

Ossidazione dell' acido naftilindicarbonico.

Feci la prima prova d' ossidazione a freddo con 2 gr. di acido; aggiungevo goccia a goccia una soluzione concentrata di permanganato fino a che rimaneva la colorazione violetta, ho filtrato e precipitato con H_2SO_4; la quantità di acido che non aveva reagito era quasi uguale a quella impiegata.

Feci una seconda prova, ossidando al bagno maria fino a colorazione violetta permanente e si ha infatti un'ossidazione più completa, precipitai nuovamente con acido solforico ed estrassi la soluzione con etere; svaporando questo ottenni il prodotto d'ossisidazione in aghi bianchi, che si diramano come tanti raggi in un circolo da un punto centrale. Detti aghi sono solubilissimi in acqua fredda; sciogliendoli in pochissima acqua calda cristallizzano molto lentamente in losanghe incolore benissimo formate. Questo corpo comincia a fondere a 184° ed è completamente fuso a 205°. Si scioglie negli alcali e dà coll'acido cloridrico una colorazione rosa. Ho operato una distillazione secca di questo prodotto e trovato che la parte che sublima fonde a 157-165°.

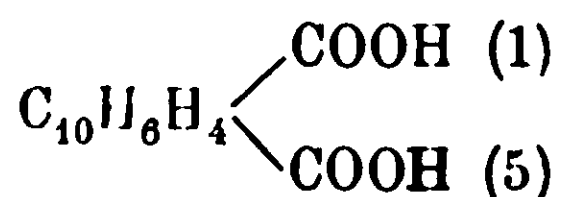
Una determinazione fatta di questo composto mi diede i seguenti risultati:

0,1425 gr. di sostanza seccata a 100° fornirono 0,0598 gr. di H_2O e 0,2406 gr. di CO_2.

	calcolato per $C_9H_6O_6$	trovato
C=	51,4	46,05
H=	2,85	3,19

Non continuai a studiarlo a causa del pessimo rendimento.

Acido tetraidronaftalindicarbonico

$$C_{10}H_6H_4\left\langle\begin{array}{l}COOH\ (1)\\ COOH\ (5)\end{array}\right.$$

Ho disciolto 5 gr. di acido naftalindicarbonico in pochissima soda

caustica, quindi scaldato in un palloncino unito a refrigerante ascendente ed aggiunto di tempo in tempo dell'amalgama di sodio al 4 %. La quantità necessaria per ridurre questi 5 gr. è di 500 grammi. Feci bollire per 3 giorni quindi aggiunsi dopo aver raffreddata la soluzione goccia a goccia dell' acido cloridrico diluito per neutralizzare la soluzione; in un' altra prova aggiungevo dell'acido cloridrico durante la riduzione stessa, ciò eh' è preferibile. Lasciai riposare durante una notte per dar campo all'acido silicico formatosi di separarsi, quindi ho filtrato, lavato e precipitato con acido cloridrico.

L' acido ridotto sciolto nell' acqua bollente cristallizza a caldo svaporando appena la soluzione al bagno maria. Cristallizza in aghi ammassati poco ben formati e che hanno, cristallizzati a più riprese, un punto di fusione costante 237°,5-238°,5 (corr.).

Il rendimento è del 53 % del teorico.

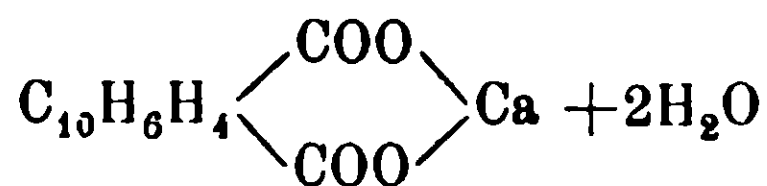
Una soluzione diluitissima di quest' acido in un'alcali scolora a freddo dopo qualche tempo una soluzione di permanganato, ciò che non fa l'acido naftalindicarbonico.

All'analisi mi fornì i seguenti risultati :

0,1236 gr. di sostanza seccata a 100° diedero 0,0606 gr. di H_2O e 0,2956 gr. di CO_2.

	calcalato per		trovato	
	$C_{12}H_{10}O_4$	$C_{12}H_{14}O_4$	$C_{12}H_{12}O_3$	
			I.	II.
H=	4,50	6,30	5,42	5,41
C=	66,05	64,93	65,45	65,20

Sale di calcio

$$C_{10}H_6H_4\left\langle\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}\right\rangle Ca + 2H_2O$$

Questo sale è stato preparato riscaldando l'acido con un eccesso di carbonato calcio. Essendo solubilissimo nell' acqua, non cristallizza nemmeno svaporando fortemente la soluzione; riscaldando quasi a secco sembra una resina bruna dapprincipio, cristallizza quindi a poco a poco ma molto lentamente se si riscalda ancora

al bagno maria. Lo si ottiene così in lamettine brillanti quasi bianche.

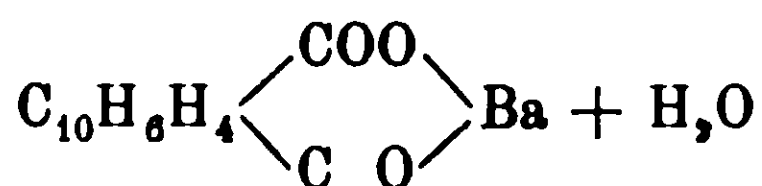
Analisi :

I. 0,1758 gr. scaldati come sopra a bagno maria quasi a siccità completa subirono una perdita di 0,0230 gr., dopo essere stati scaldati fino a peso costante da 100° a 170°; la stessa quantità di sale mi diede 0,0773 gr. $CaSO_4$ corrispondente a gr. 0,0227 di calcio.

II. 0,2169 gr. di sale seccato come sopra e scaldato da 100° a 170° fino a peso costante hanno perso 0,0283 gr. di acqua e mi diedero 0,0977 gr. di $CaSO_4$ che corrispondono a 0,0294 gr. di calcio.

	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4Ca + 2H_2O$	trovato I	trovato II.
Ca=	15,50	14,51	15,63
H_2O=	12,32	13,65	13,07

Sale di bario

$$C_{10}H_6H_4\left\langle\begin{array}{c}COO\\ C\ \ O\end{array}\right\rangle Ba + H_2O$$

Questo sale venne preparato scaldando l'acido con un eccesso di carbonato di bario; è anche più solubile nell'acqua del sale di calcio, cristallizza quindi più difficilmente e più lentamente di questo in condizioni identiche.

Svaporando la soluzione al bagno maria a siccità completa ottiensi una resina bruna, che cristallizza allorquando si continui a scaldare molto lentamente. Forma delle lamettine quasi bianche.

Analisi :

0,1290 gr. di sale scaldato al bagno maria fino a siccità completa, quindi da 100° a 170° fino a peso costante hanno subìto una diminuzione di peso di gr. 0,0098 e fornirono anche 0,1185 gr. di $BaSO_4$ = 0,0696 gr. di bario.

	calcolato per $C_{12}H_{10}O_4Ba + H_2O$	trovato
Ba=	38,52	38,24
H_2O=	4,80	5,15

Sale d' ammonio.

Preparato sciogliendo l'acido in pochissima ammoniaca e svaporandone l'eccesso non cristallizza affatto per la sua grande solubilità. Svaporando la soluzione a secco lo si ottiene in forma di resina bruna.

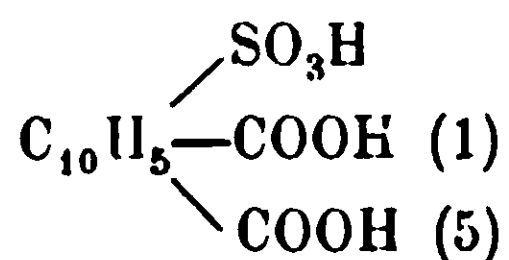
Etere etilico.

Preparato secondo il metodo ordinario, quindi versato in un eccesso di acqua, si precipita sotto forma di olio bruno. Ho estratto con etere e dopo evaporazione del solvente resta un olio bruno che non voleva cristallizzare nemmeno in una miscela frigorifera.

Etere metilico.

Fu preparato facendo passare una corrente di acido cloridrico gassoso nel miscuglio di alcool metilico e di acido, versato quindi in acqua e ripreso dall'etere lasciava un olio bruno, che non cristallizzava come l'etere precedente in una miscela refrigerante.

Acido monosulfonaftalindicarbonico.

$$C_{10}H_5 \begin{cases} SO_3H \\ COOH \ (1) \\ COOH \ (5) \end{cases}$$

Ho preparato quest'acido scaldando 5 gr. di acido naftalindicarbonico durante 8 ore in tubo chiuso con 12,5 gr. di acido solforico. cristallizzato a 190-200°.

Dopo avvenuta la reazione il tubo conteneva un liquido nero; aperto manifestò una pressione considerevolissima ed un forte odore di anidride solforosa.

Versai il contenuto in acqua contenente pezzi di ghiaccio e filtrai dopo qualche tempo, accertai così che eravi solamente una piccola quantità di acido naftalindicarbonico che non aveva reagito. Trattai la soluzione con un eccesso di carbonato di bario, filtrai e svaporai la soluzione del sale di bario formatosi.

Essendo detto sale solubilissimo dovetti svaporare quasi a secco e disseccare all'aria la massa cristallina così ottenuta.

L'analisi di questo sale mi ha dato le seguenti cifre:

0,1538 gr. di sale seccato all'aria subirono scaldato a 170° fino a peso costante una perdita di 0,0109; la stessa quantità di sale mi fornì 0,0772 gr. di $BaSO_4$ che corrispondono a 0,0453 gr. di bario.

	calcolato per $C_{12}H_6O_7BaS + 2H_2O$	trovato
Ba=	31,70	31,08
H_2O=	7,75	7,08

Determinazione di zolfo.

0,9854 gr. di sale di bario scaldati a 170° fino a peso costante diedero: 0,9854 gr. di $BaSO_4$ = 0,0758 gr. di zolfo.

	calcolato per $C_{12}H_6O_7BaS$	trovato
S=	7,42	7,69

Trasformai detto sale in sale di piombo trattandolo a caldo con un eccesso di carbonato di piombo ed un po' di acqua; la trasformazione non ne è completa, restando sempre del sale di bario inalterato.

Il sale di piombo è un po' meno solubile nell'acqua del sale di bario e come questo non cristallizza che quando se ne svapori la soluzione quasi a secco.

È una massa cristallina bruna.

Allo scopo di preparare l'acido solforico ho disciolto il sale di piombo in molt'acqua quindi decomposto facendo passare attraverso alla soluzione una corrente di acido solfidrico fino a decomposizione compiuta, ho filtrato il PbS formato e svaporando la soluzione dell'acido potei constatare esservi una notevole quantità di barite proveniente da una parte del sale di bario che non era stato attaccato dal carbonato di piombo; l'ho separato trattando la soluzione riscaldata colla quantità voluta di H_2SO_4 diluito.

Si ottiene l'acido solforico, svaporando quasi a secco la soluzione, in forma di massa cristallina gialla, che è deliquescente e che fino a 275° non fondeva, si decomponeva piuttosto in parte.

Cercai ossidare quest' acido monosolfonico col permanganato ed infatti l' ossidazione si compie con facilità al bagno maria, ma il rendimento essendo minimo non continuai a studiarlo.

Parma. Istituto Chimico dell'Università. Novembre 1895.

Sopra alcuni fenomeni osservati nel congelamento di soluzioni diluite;

nota di I. ZOPPELLARI.

(Giunta l' 8 gennaio 1896).

È noto che nelle soluzioni che si fanno congelare ciò che si separa in principio è il solvente puro; la sostanza disciolta non passa allo stato solido che quando la soluzione si è talmente concentrata da diventar satura : allora il più piccolo abbassamento di temperatura fa precipitare insieme solvente e sostanza disciolta. Per dimostrare che realmente così avviene, si sogliono far congelare delle soluzioni acquose colorate e si mostra che realmente spremendo il ghiaccio esso è incoloro e la sua apparente colorazione dipende solo dall' essere impregnato del liquido colorato : anche si mostra che dalla soluzione acquosa di platinocianuro di magnesio si separa del ghiaccio incoloro, mentre, se anche la sostanza solida si separasse, il ghiaccio dovrebbe esser colorato della magnifica tinta di questo sale.

Ma una dimostrazione assai migliore di questo fatto si ha nei fenomeni che io ho ora studiati. Fenomeni analoghi sembra che sieno stati osservati anche da un fisico russo J. Fritzsche [1]; dico sembra perchè non m'è riuscito di consultare la Memoria originale e nessun trattato descrive queste esperienze che pure sono le più belle e le più dimostrative per le lezioni.

Ho fatto una soluzione diluita di permanganato potassico, soluzione la quale conteneva grammi 0,1 di sostanza sciolta in 300 cc. d'acqua; ne ho messo una porzione, circa 80 cc., in un bicchiere

[1] J. Fritzsche, N. Petersb. Acad. Bull. VI, 885 e 495. 1863.

a precipitare, dell'altezza di 8 cm. e della larghezza di 4 in modo che veniva riempito per circa due terzi, e poi l'ho posta a congelare in un miscuglio frigorifero di neve e sale, che però non aveva una temperatura inferiore a -5^0. Dopo cinque o sei ore osservai che la massa congelata era perfettamente incolora e trasparente come il ghiaccio il più puro, e che al suo centro per quasi tutta l' altezza s' era accumulata la sostanza colorante, formando una piccola prominenza alla superficie, e nei punti che si vedevano meglio sembrava cristallizzata; attorno a questo nucleo colorato, che aveva l'apparenza di un piccolo tronco d' albero, irraggiavano dei lunghi cristalli apparentemente aghiformi, disposti come spine di un riccio di castagna o meglio come gli aculei di un' istrice,

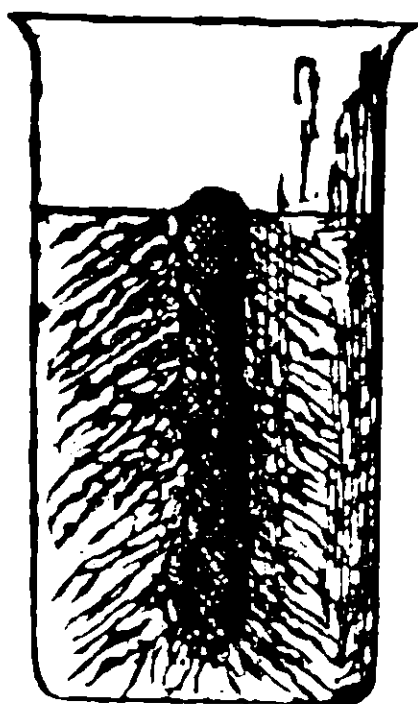



Fig. 1.

Fig. 2.

apparenza questa fosse in parte dovuta ai gas sciolti nell' acqua. Nella figura 1ª è data un'idea del fenomeno osservato. Ho voluto poi seguire questo fatto nelle sue fasi, ed osservai che la separazione della sostanza disciolta dal solvente comincia dalla parte inferiore del recipiente, e la soluzione concentrata va a poco a poco innalzandosi e restringendosi dalle pareti alla parte centrale, formando così una specie di imbuto come mostra la figura 2ª. Togliendo poi il bicchiere dal miscuglio frigorifero, e facendo lentamente sciogliere la massa, si vede che la prominenza alla superficie va a poco a poco diminuendo, tanto da formare una curva rientrante, ed al fondo del recipiente si comincia a colorare la soluzione. Ho voluto poi vedere se il fatto osservato per il permanganato avveniva anche per soluzioni di altri sali colorati. Feci delle soluzioni di egual concentrazione del permanganato, cioè gr. 0,1 di sostanza in 300 cc.

d'acqua, delle seguenti sostanze : bicromato potassico, cromato potassico ed anidride cromica, e per tutte queste ho avuto lo stesso fenomeno osservato per il permanganato; per soluzioni assai più concentrate l'esperienza non riusciva bene. Per le soluzioni poi di solfato e cloruro di rame, nitrato e cloruro di cobalto, solfato di nichel e allume di cromo, che contenevano egualmente gr. 0,1 di sostanza in 300 cc. d' acqua, ho ottenuto una massa solida che aveva pressochè il colore della soluzione; ma non avveniva la separazione come per il permanganato e gli altri sali di cui parlai più sopra, e soltanto in soluzioni più diluite si ha, ma sempre assai poco netto, il fenomeno. Studiai anche qualche soluzione molto diluita di sostanze coloranti organiche, e per quelle di cocciniglia, bleu di metile B, anilina Genziana, tropeolina 000 N. 2, ho avuti risultati analoghi a quelli ottenuti col permanganato; all' incontro non ho osservato il fatto in una soluzione diluitissima di potassa, alla quale aggiunsi due goccie di soluzione di fenolftaleina per avere una colorazione rosea. Ho creduto utile fare anche qualche prova cambiando solvente; adoperai infatti soluzioni di azobenzolo in benzolo, e di bleu di metile B in acido acetico; ma il fenomeno non riusciva. Ricorderò che nei blocchi di ghiaccio artificiale l'aria che era contenuta nell' acqua viene a riunirsi poi al centro nella solidificazione in modo analogo a quello da me osservato per la sostanza in solnzione. Si potrebbe credere che la proprietà di presentare più nettamente il fenomeno si manifestasse meglio per i sali che non contengono acqua di cristallizzazione, ma ciò non è vero almeno in tutti i casi; così ho constatato che il cromato di magnesio che cristallizza con sette molecole d' acqua si comporta nello stesso modo del cromato potassico per un uguale contenuto in CrO_4.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1895.

Per la teoria della dissociazione elettrolitica in solventi diversi dall'acqua.

I. Alcool metilico;

memoria di G. CARRARA.

(*Giunta il 28 dicembre 1895*).

INTRODUZIONE E SCOPO DEL LAVORO.

In un mio precedente lavoro [1], considerando la capacità di alcuni solventi di dissociare elettroliticamente gli elettroliti che tengono in soluzione, avevo fatto l'osservazione che l'joduro di trietilsolfina era più conduttore dell' elettricità nelle soluzioni diluite di alcool metilico e di acetone che non nell'acqua; mentre per soluzioni più concentrate succedeva il contrario.

Indizio di questo fatto, mai osservato prima, è un forte aumento nella conducibilità molecolare con l'aumentare della diluizione senza che le differenze tra le conducibilità per soluzioni successivamente più diluite accennino ad una diminuzione, il che avrebbe mostrato che si approssimavano al limite.

Infatti, ecco alcuni risultati allora ottenuti :

Acqua			Alcool metilico			Acetone		
v	$\mu\infty$	diff.	v	$\mu\infty$	diff.	v	$\mu\infty$	diff.
256	99,30		128	88,26		128	91,67	
		1,27			8,30			16,76
512	100,57		256	96,56		256	108,43	
		1,03			9,69			19,58
1024	101,6		512	106,25		512	128,01	
					14,14			
			1024	120,39				

Questi aumenti non si potevano considerare provenienti dalla conducibilità propria del solvente che venendo ad essere moltiplicata per numeri sempre più grandi faceva aumentare le differenze, perchè, per esempio, per l' acetone la conducibilità del solvente si

[1] Gazz. chim. ital. XXIV vol. II, pag. 504.

era trovata 0,0009, cosicchè anche per $v = 512$ non si sarebbe avuta che una differenza in meno di 0,46, la quale non avrebbe per nulla alterato l' andamento delle conducibilità molecolari con la diluizione. Di questo fatto non si aveva riscontro che nelle conducibilità degli acidi bibasici in soluzione acquosa, dove si spiega col supporsi che si metta in libertà il secondo atomo di idrogeno, quando la diluizione sia arrivata al punto di aver già messo in libertà completamente il primo.

Il fatto di non raggiungere il limite, oltre al quale la conducibilità molecolare non varia con l'aumentare della diluizione, è abbastanza comune; anzi sono pochi i sali pei quali si sia raggiunto sperimentalmente, e anche per questi si dovette arrivare a diluizioni enormi. In generale ci si accontenta di una spiccata tendeaza al limite e poi col calcolo si deduce questo valore, che in tal modo riesce sempre solo approssimato.

Per le soluzioni acquose poi conosciuti con sicurezza per alcuni sali questi valori limiti c' è modo di controllare e correggere occorrendo quelli relativi ad altri sali, deducendoli in base alla legge di Kohlrausch sulla velocità di migrazione degli joni; anzi in molti casi questo è l' unico modo di avere risultati sicuri. Da ciò ne veniva la conseguenza che, non conoscendosi, per solventi diversi dall' acqua, la velocità di migrazione degli joni e sufficiente numero di valori limiti sperimentali delle conducibilità molecolari, non si poteva applicare la legge di Kohlrausch e veniva a mancare ogni mezzo per avere non solo con certezza, ma nemmeno con molta approssimazione, un controllo sull' esattezza dei valori limiti trovati e sulle relazioni che fra loro eventualmente potessero esistere.

Da tutto questo si vede quante incertezze e quante lacune vi sieno nelle nostre conoscenze intorno alla dissociazione elettrolitica nei vari solventi.

Io mi sono proposto appunto uno studio sistematico della conducibilità degli elettroliti nei diversi solventi ed ho cominciato ad esaminare le soluzioni in alcool metilico, come quello che presenta, eccettuato l' acetone, le maggiori differenze nel senso indicato ed ha inoltre un potere solvente maggiore, specialmente per i sali minerali; di più l'alcool metilico, per costituzione chimica e per comportamento, si avvicina all'acqua più di tutti gli altri solventi.

Negli studi fatti sin qui sulla conducibilità degli elettroliti, come ho esposto più ampiamente nella mia Nota precitata, l'alcool metilico si trova usato oltre che nei lavori di Fitzpatrik [1] e J. Kablukoff [2] anche in quelli di Hartwig [3] che esaminò quella degli acidi formico, acetico e butirrico; di Holland [4] che esaminò il nitrato potassico, il nitrato sodico, il nitrato di litio, studiando anche la diminuzione della conducibilità provocata dall'aggiunta del 5 % di non elettroliti, come toluolo, xilolo ecc.; di Völlmer [5], che studiò la conducibilità del cloruro di litio, dell'joduro potassico, dell'joduro sodico, dell'acetato sodico. Inoltre Campetti [6] determinò i numeri di trasporto dell'anione del cloruro di litio e del nitrato di argento e A. Kerler [7] nel Laboratorio del Prof. Beckmann studiò l'innalzamento del punto di ebullizione e la conducibilità elettrica delle soluzioni in alcool metilico a temperature diverse del cloruro di litio, bromuro di litio, bromuro sodico, joduro potassico, nitrato ammonico, cloridrato di idrossilammina, cloruro di calcio, bromuro di bario, acetato potassico. C. Cattaneo [8] in un pregevole lavoro sulla conducibilità molecolare di sostanze in diversi solventi studiò anche l'joduro mercurico nell'alcool metilico.

Sopra alcuni di questi lavori avrò occasione di ritornare e di riportarne, nel corso della presente memoria, i risultati per confrontarli con queili da me ottenuti.

Nei lavori dei precitati autori le sostanze esaminate in soluzione metilica furono poche e in qualche caso, come nel lavoro di Kerler, le esperienze furono fatte sopra soluzioni molte concentrate per rendere possibile sulle stesse soluzioni la determinazione del peso molecolare col metodo ebullioscopico. Inoltre le sostanze esaminate erano in generale scelte più per i loro caratteri di solubilita maggiore anzichè con un criterio chimico.

(1) Phil. Mag. (2) **24**, 377, anno 1887.

(2) Zeitschr. f. Phys. Chem. **4**, 429, anno 1881.

(3) Wied. Ann. **31**, pag. 58, 1888.

(4) Wied. Ann. **50**, 263, 1893.

(5) Wied. Ann. **52**, pag. 828, 1894.

(6) Nuovo Cimento T. **35**, 225, anno 1894.

(7) " Molekulargewichtbestimmungen von Salzen in Metyl-und Aethylalkohol „ etc. Inaugural-Dissertation. Erlangen 1894.

(8) Rend. R. Acc. Linc. Roma 1895.

Riesciva così del massimo interesse uno studio sistematico di sostanze a funzione chimica diversa per vedere sino a qual punto si spingesse l'analogia di comportamento con le soluzioni acquose. e per aver un'idea se le stesse relazioni qualitative e quantitalive esistessero fra i valori limiti e quali ne fossero le conseguenze.

Come è noto, in soluzione acquosa gli elettroliti costituiti da due joni si possono dividere rispetto ai valori limiti della conducibilità molecolare (a 25°) in tre grandi gruppi corrispondenti a tre grandi gruppi chimici.

1° Acidi aventi valori limiti intorno ad un massimo di 398.

2° Basi con un valore limite intorno ad un massimo di 240.

3° Sali con un valore che oscilla attorno ad un massimo di 140. Naturalmente questo è ad intendersi a grandi linee per i composti tipici dei singoli gruppi, i quali man mano che vanno perdendo la loro spiccata caratteristica chimica danno valori sempre più bassi.

Nel lavoro già citato di Völlmer e in un altro di Kavalki [1] sopra la capacità di diffusione degli elettroliti nell'alcool, si affrontava la questione dell'esistenza di un rapporto costante tra le soluzioni acquose e alcooliche rapporto che per Völlmer era di 0,74 per l'alcool metilico e di 0,34 per l'alcool etilico, mentre Kavalki sembra che ammetta si tratti semplicemente di un rapporto costante sempre uguale, tale che per tutti i solventi si dovrebbe avere una conducibilità molecolare limite che sarebbe la terza parte di quella in soluzione acquosa.

Il verificarsi di questo fatto avrebbe reso ancora più strano il comportamento della soluzione metilica da me osservata; era anche per questo indicato uno studio sistematico delle soluzioni metiliche per vedere se fosse il solo joduro di trietilsolfina che costituiva l'eccezione, ovvero se anche altre sostanze si comportavano nell'istesso modo dipendendo il fenomeno da una causa più generale: in tal modo non reggerebbero più le conclusioni di Völlmer e di Kavalki.

[1] Wied. Ann. 52, pag. 324

SOLVENTE.

L'alcool metilico per le sue proprietà solventi, per l'inalterabilità in presenza di bromo, jodio; per la capacità di formare facilmente composti con sali inorganici, come per esempio col solfato di rame anidro, con l'ossido di bario ecc. rimpiazzando l'acqua di cristallizzazione nel primo e combinandosi come dell'acqua col secondo; per la semplicità della sua composizione chimica è, come dissi, fra i solventi, quello che più si avvicina all'acqua e l'analogia diviene ancora maggiore quando si ricordi che l' alcool metilico è fra i solventi uno dei più dissocianti degli elettroliti.

Una vera difficoltà si riscontra nella purificazione dell' alcool metilico dall' acqua; mentre tutte le altre impurezze organiche si possono levare abbastanza facilmente usando del processo di eterificazione con l' acido ossalico, l' acqua, parlo delle ultime tracce, si leva con la più grande difficoltà anche perchè l' alcool metilico è igroscopico e la riassorbe con grande facilità una volta eliminata. A. Lobry de Bruyn (1) mostrò che, in un ambiente a temperatura e umidità ordinaria, l'alcool metilico assoluto assorbe nelle 24 ore 7,5 $^0/_0$ di acqua. Parallelamente alla difficoltà di levare le ultime tracce di acqua vanno quelle di scoprirle.

Naturalmente queste incominciano là dove il peso specifico non può più servire a svelare le ultime tracce d'acqua.

Infatti anche operando con picnometri di 20 o 30 centimetri cubi di capacità non si può rispondere con esattezza che del 0,5 $^0/_0$ di acqua.

Dal lavoro di W. Dittmar e Ch. A. Fawsitt (2) si rileva che il peso specifico di un alcool al 99 $^0/_0$ è 0,79897, e un alcool al 100 $^0/_0$ ha un peso specifico di 0,79589 a 15^0,56: differenza 0,00287: interpolando, per un alcool contenente il 0,2 $^0/_0$ di acqua si avrebbe un peso specifico di 0,79646, con una differenza di 0,00057 la quale può rientrare perfettamente negli errori di osservazione. Tutto questo ammettendo che l'alcool usato dai citati sperimentatori fosse veramente e assolutamente anidro.

L' alcool metilico da me adoperato bolliva tra 64^0,5-65^0 alla

(1) Berichte 26, pag. 268.

(2) Zeitschrift für Analytische Chem. 29, pag. 85.

pressione di mm. 758 a 0°, era purissimo e privo affatto d'acetone, del qual fatto mi accertai con il metodo di Kràmer. La deacquificazione veniva fatta dapprima lasciandolo per parecchi giorni sul solfato di rame anidro fino a che il liquido non si colorava intensamente in verde. Secondo Klepl (1) l'alcool metilico scioglie il solfato di rame anidro e si colora solo quando è assoluto e le colorazione non si ottiene quando vi sono in presenza delle piccole quantità di acqua; la colorazione è dovuta alla formazione di una combinazione di alcool metilico e solfato di rame secondo De Forcrand (2). Separato per decantazione dal solfato di rame l'alcool veniva distillato a bagno maria a una temperatura intorno agli 80°-90°, naturalmente in apparecchio chiuso da tubi disseccanti. Dopo si lasciava un certo tempo sull'ossido di bario a freddo, quindi subiva una seconda distillazione sopra l'ossido di bario nella proporzione di circa il 2 o 3 % dell'alcool. Solo in alcuni casi, come per la preparazione degli alcoolati, a questa distillazione si faceva seguire un'altra con qualche pezzetto di sodio rigettando in questo caso le prime e le ultime porzioni distillate.

L'alcool ottenuto in questo modo aveva sempre una conducibilità abbastanza elevata per tracce di ossido di bario o di solfato di rame che probabilmente passavano malgrado ogni precauzione; e solo dopo un'ultima distillazione sopra l'acido tartrico secco si aveva un alcool con una piccolissima conducibilità, 0,0008. Però, analogamente a quanto aveva osservato Holland (3), la conducibilità non restava costante sia nelle varie frazioni che distillavano, sia lasciando a sè la massa distillata; così ebbi variazioni che arrivarono ad un minimo di 0,0008 e ad un massimo di 0,0025.

In causa di ciò dovetti rideterminare ogni volta la conducibilità del solvente e quando questa arrivava al massimo accennato rifare anche le distillazioni.

Sostanze esaminate.

Le sostanze esaminate furono scelte fra gli acidi le basi ed i sali e tali che rappresentassero realmente il tipo dei gruppi: ven-

(1) Journal für praktische Chemie XXV, 526.

(2) Jahresbericht der Chemie anno 1886, pag. 1162.

(3) Memoria citata.

nero esaminate alcune soluzioni di sali di basi organiche, le quali presentavano dei casi importanti di confronto cou le soluzioni acquose.

Ogni sostanza venne preparata e purificata in laboratorio e sottoposta all'analisi qualitativa e quantitativa per essere sicuri della purezza. Quando si trattava di sostanze contenenti acqua o igroscopiche la deacquificazione si faceva per le sostanze inorganiche in stufa ad acqua fino a costanza di peso, e por certe sostanze organiche nel vuoto sull'acido solforico o sulla calce. Quando questo non si poteva fare si usarono altri metodi che verranno accennati nei casi speciali, quando esporrò i risultati delle esperienze.

Metodo seguito nelle determinazioni.

Il metodo seguito è quello di Kohlrausch colle correnti alternate e telefono e con la disposizione data da Ostwald. Gli elettrodi erano fissati ad un tappo che chiudeva ermeticamente il bicchierino impedendo così tanto ogni perdita per evaporazione come ogni assorbimento di umidità.

Usai un ponte fornito dalla casa Hartmann e Braun con filo allungabile. Dalla stessa fabbrica proveniva la cassetta delle resistenze previamente controllate.

Le resistenze introdotte erano sempre tali da avere l'estinzione verso la metà del ponte.

Ogni determinazione è la media di tre determinazioni con resistenza diversa ed ognuna per lo meno tre volte ripetuta.

Gli elettrodi distavano fra loro di circa 12 mm. e la capacità dell'apparecchio veniva determinata, e ogni una o due serie di esperienze, controllata per mezzo di una soluzione $\frac{1}{50}$ normale di cloruro potassico purissimo.

Mi sono preoccupato specialmente della soluzione e della diluizione, perchè con un liquido così dilatabile come l' alcool metilico si potevano avere qui le più forti cause di errori. Cercai più che mi fosse possibile di attenermi alla pesata diretta della sostanza in quel rapporto di solubilità che qualche assaggio preliminare mi permetteva prevedere, controllando poi con l'analisi le soluzioni fino

a che la diluizione lo permetteva. La prima soluzione si faceva con 50 e talvolta 100 cc. in palloncini Baudin a collo strettissimo e le ulteriori diluizioni si facevano per mezzo di una pipetta corrispondente da 20 a 25 cc. Per le sostanze igroscopiche, dove non si poteva fare la pesata diretta di una determinata quantità, pesavo in tubo chiuso una quantità qualunque accontentandomi di diluire a volumi sempre raddoppiati; preferendo di avere così delle frazioni di volume anzichè essere costretto a misurare delle frazioni da diluirsi all'intero, nel qual caso era impossibile evitare errori dovuti alla dilatabilità dell'alcool metilico.

Parecchie prove fatte mi hanno persuaso di ciò, infatti i migliori robinetti non ingrassati spandevano, i tubetti di gomma aumentavano la conducibilità dell' alcool e non si poteva mantenere contemporaneamente e con facile maneggio la buretta e la pipetta a temperatura costante facendone gocciolare frazioni di centimetro cubo, senza pericolo di sensibili errori.

Per le sostanze che non si potevano pesare come acido cloridrico, bromidrico ecc. si faceva prima una soluzione approssimata che si titolava esattamente non solo, ma nella quale si determinava l'alogeno per via ponderale; quindi le ulteriori diluizioni.

L' operazione procedeva nel seguente modo: la sostanza esattamente pesata era posta in un palloncino da 50 o da 100 cc. chiuso a smeriglio e portato a volume in un termostato a 25°. Nello stesso termostato stavano due altri recipienti, chiusi con tappi a perfetta tenuta, attraverso ai quali passava il collo di una pipetta da 20 o 25 cc. che così stando nel recipiente veniva tenuto all' asciutto e alla temperatura di 25°. Iu uno di questi recipienti stava il solvente nell'altro si faceva la diluizione prelevando con la pipetta per mezzo di una palla di gomma i 20 o 25 cc. di soluzione di titolo noto, portandoli nel recipiente e raddoppiandone il volume col solvente tenuto pure a 25°. Poscia con la stessa pipetta si prelevava dal miscuglio così fatto uno stesso volume e si poneva in palloncino che si poteva chiudere perfettamente; si lavava la pipetta con altro alcool metilico tenuto alla stessa temperatura e si faceva la seconda diluizione ecc. Le soluzioni erano così preparate tutte di seguito e poscia si esaminarono. Il tempo per effettuare le sette o otto diluizioni, quando tutto era pronto non era maggiore di 12 o 15 minuti.

Il bicchierino e gli elettrodi per la determinazione di conducibilità erano lavati ogni volta con acqua e alcool metilico puro e poscia asciugati a stufa a 100°, lasciati raffreddare e usati per la successiva diluizione.

Dalle conducibilità molecolari così trovate si deducevano i valori limiti con lo stesso metodo usato nella precedente nota.

Le conducibilità molecolari sono la differenza tra la conducibilità trovata per la soluzione e quella propria del solvente moltiplicata per v (numero dei litri).

Questo metodo di correzione è lo stesso adottato da Arrhenius, da Kohlrausch, da Ostwald e da Völlmer ed è perfettamente applicabile ai sali, mentre sembra che non lo sia per gli acidi e le basi; anzi su questo argomento Ostwald [1] osserva che le conducibilità delle soluzioni acquose acide e basiche di crescente diluizione, dopo aver raggiunto un valore massimo, vanno nuovamente diminuendo: questo, sempre secondo Ostwald, si deve interpretare come un fenomeno di neutralizzazione, perchè per la neutralizzazione diminuisce la conducibilità degli acidi forti di poco meno di un terzo e delle basi forti poco meno della metà. La sostanza che produrrebbe questa neutralizzazione sarebbe il carbonato ammonico, il quale cogli acidi darebbe il sale ammonico tre volte più cattivo conduttore dell'acido e acido carbonico pochissimo conduttore; e con le basi ammoniaca libera altrettanto poco conduttrice e carbonato della base due volte più cattivo conduttore della base; e naturalmente, trattandosi di tracce piccolissime di $CO_3(NH_4)_2$ contenute nel solvente e che si aggiungono con la diluizione, l'influenza viene a rendersi evidente solo nelle diluizioni più forti.

Io ho creduto che nel caso mio speciale fosse preferibile fare la correzione anche agli acidi e alle basi forti prima perchè le possibilità di presenza di carbonati ammoniacali in solvente organico purificato nel modo descritto erano molto diminuite in confronto all'acqua, e poi perchè ho pensato che, non facendo la sottrazione della conducibilità propria del solvente per evitare la possibilità di un errore che solo considerazioni teoriche ci facevano prevedere, si introduceva un errore reale del quale si poteva tener conto con esattezza con la sottrazione della conducibilità del solvente. Inoltre,

[1] Ostwald Lehrb. II, pag. 644.

per quanto le differenze sieno piccole, i valori così ottenuti non sarebbero stati più rigorosamente confrontabili con quelli dei sali dove la differenza si può fare senza incovenienti.

Assieme ai risultati ottenuti in soluzione metilica riporterò quelli già avuti in soluzione acquosa e che trovansi nei lavori di Ostwald ([1]), Kohlrausch ([2]) e Bredig ([3]) e che segnerò volta per volta con le iniziali (O), (K), (B). In qualche caso, mancando lo determinazioni dirette, ho calcolato i valori di $\mu\infty$ deducendoli dalle velocità di migrazione degli joni.

Indico con v il numero di litri in cui è sciolto il peso molecolare dell' elettrolite espresso in grammi; con μ_v la conducibilità molecolare, con $\mu\infty$ la conducibità molecolare limite, con d la differenza fra due diluizioni successive e con t la temperatura.

Il calcolo per i valori di $\mu\infty$ venne fatto come nella mia precedente Nota, deducendolo dalla nota formola che esprime la legge della diluizione e accoppiando a due a due le conducibilità includendovi sempre quella che si riferiva alla soluzione più diluita.

In qualche caso, quando l' andamento delle conducibilità con la diluizione cambiava o subiva una diminuzione, si tenne conto del valore più elevato, accettandolo per gli idrati e alcoolati alcalini e per gli acidi cloridrico, bromidrico e jodidrico come il valore limite, perchè ogni estrapolazione in quel caso sarebbe stata irrazionale.

In qualche caso per vedere se si verifica la legge della diluizione indico con m il grado di dissociazione che è dato dalla formola $m = \frac{\mu_v}{\mu\infty}$ e con k la costante quale dovrebbe risultare dalla legge della diluizione, espressa con la solita formola di Ostwald

$$k = \frac{m^2}{v(1 - m)}$$

Oltre a questa formola ne sono state proposte altre due.

Nel luglio scorso è uscito un lavoro di Max Rudolphi " Sulla validità delle formole di Ostwald per il calcolo delle costanti di

([1]) Ostwald-Lehrb. Allg Chem II, pag. 675 e pag. 722 a 772

([2]) Idem, pag. 772.

([3]) Zeitschrift für physik. Chem. vol. 13, pag. 191-326.

affinità [1] „. L'autore, osservando che la formola di Ostwald non dà per k dei valori costanti per gli acidi e per i sali fortemente dissociati, propone ed applica un'altra formola

$$k = \frac{m^2}{\sqrt{v}(1-m)}$$

trovando che per molte sostanze, acidi o sali, dà una costante che per diluizioni da 4 a 128 litri è dipendente dall'elettrolite e dal solvente e indipendente dal volume e dalla temperatura.

Mentre questo mio lavoro era in corso di stampa ne è uscito un altro su quest'argomento di J. H. van't Hoff " Sulla legge della diluizione per i sali [2] „ nel quale si propone e si applica un'altra formola

$$k = \frac{m^3}{(1-m)^2 v}$$

la quale, sopra 71 casi di soluzioni acquose presi in considerazione, per 39 dà dei valori di k più vicini alla costanza di quelli di Rudolphi, in 13 casi valori ugualmente costanti. I valori che si ottengono con questa costante sono un po' più piccoli di quelli ottenuti con la formola di Rudolphi.

Io applicherò anche queste formolo a qualche soluzione indicando con k la costante della formola di Ostwald, k_1 quella della formola di Rudolphi e k_2 quella della formola di van't Hoff.

(1) Zeitschrift für physik. Chemie XVII, pag. 385.
(2) „ „ „ „ XVIII, pag. 300.

Sali di sodio.

Cloruro di sodio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ_v	d	m	k	k_1
64	69,58		0,801	0,0503	0,403
		4,76			
128	74,34		0,856	0,0397	0,450
		4,65			
256	78,09		0,899	0,0312	0,500
		3,69			
512	81,78		0,942	0,0298	0,676
		3,70			
1024	84,48		0,973	0,0432	1,095
		1,13			
2048	85,61		0,986	0,0339	1,536
∞	86,80				

[1] $\mu_{1024} - \mu_{32} = 19{,}66$.

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

	(O)	(Walden)
v	μ	μ
32	106,6	107,2
64	109,7	110,3
128	112,4	112,6
256	113,9	114,7
512	117,2	116,6
1024	118,5	118,8
∞	119,4	—

velocità di migrazione del $\begin{cases} Cl = 70{,}2 \\ Na = 49{,}2 \end{cases}$

$\mu_\infty = 119{,}4$

(1) μ_{32} non si è potuto determinare per l'insufficiente solubilità; io ho calcolato questo valore ponendo

$$\mu_{32} - \mu_{64} = \mu_{128} - \mu_{64} \text{ da cui } \mu_{32} = 64{,}82.$$

Bromuro di sodio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ_v	d	m	k	k_1
32	64,95		0,741	0,0661	0,378
		6,31			
64	70,96		0,810	0,0539	0,431
		5,55			
128	75,51		0,862	0,0420	0,476
		4,62			
256	80,13		0,915	0,0384	0,616
		2,65			
512	82,78		0,945	0,0317	0,718
		2,79			
1024	84,57		0,965	0,0260	0,831
∞	87,57				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 19,62.$$

Dal lavoro di A. Kerler già citato tolgo i seguenti numeri che si riferiscono a conducibilità di soluzioni metiliche più concentrate $t = 25^0$.

v	μ_v
2,3516	30,68
3,5274	40,344
10,5822	51,682

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
32	107,9
64	110,9
128	113,8
256	116,5
512	118,6
1024	119,9
∞	122,2

velocità di migrazione del $\begin{cases} Br = 73,0 \\ Na = 49,2 \end{cases}$

$$\mu_\infty = 122,2$$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12.$$

Joduro di sodio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ_v	d	m	k	k_1
16	64,00		0,713	0,1107	0,442
		4,75			
32	68,75		0,766	0,0783	0,448
		4,36			
64	73,11		0,814	0,0556	0,445
		4,20			
128	77,31		0,861	0,0417	0,449
		2,59			
256	79,90		0,888	0,0275	0,440
		2,25			
512	82,15		0,915	0,0192	0,435
		1,92			
1024	84,07		0,936	0,0013	0,428
		(4,21)			
2048	(88,28)		—	—	—
∞	89,77				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 15,32$$

Nel citato lavoro di Völlmer trovo alcune determinazioni di conducilità dell'joduro sodico nell'alcool metilico a 18^0. L'autore chiama m la frazione del peso molecolare sciolta in un litro di solvente e $\lambda 10^8$ la conducibilità molecolare che io rappresento con $\lambda 10^7$, mentre io chiamo v il numero di litri in cui è sciolto il peso molecolare.

$m 10^4$	$\lambda 10^8$	v	μ
245	638,3	40,816	63,83
24,5	759,5	408,16	75,95
7,75	792,4	1290,3	79,24
2,45	823	4081,6	82,3
0,775	834	12903	83,4

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
32	105,7
64	109,3
128	112,3
256	115,2
512	117,9
1024	119,1
∞	121,4

velocità di migrazione del $\begin{cases} J = 72,2 \\ Na = 49,2 \end{cases}$

$\mu\infty = 121,4$

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 15,7.$

Idrato di sodio.

L'idrato di sodio impiegato era purissimo (dal sodio); venne deaquificato completamente e fatta la soluzione furono separate per decantazione le tracce d'argento che vi erano a causa della fusione prolungata che occorre fare in capsula di questo metallo per averlo completamente esente d'acqua; l'idrato era al 99,83 $^0/_0$; il $^0/_0$ naturalmente fu determinato per titolazione.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
10,638	52,80		0,735	0,1916	0,617
		6,05			
21,276	58,85		0,819	0,1742	0,804
		5,15			
42,552	64,00		0,891	0,1711	1,103
		3,29			
85,104	67,29		0,936	0,1608	1,487
		2,76			
170,207	70,04		0,975	0,2234	2,93
		1,68			
340,416	71,72		0,998	—	—
		0,11			
680,832	71,83		—	—	—
∞	71,83				

Soluzione acquosa (O) $t = 25^0$.

v	μ
8	199,3
16	205,0
32	210,7
64	212,4
128	215,2
256	216,7
512	215,1
1024	211,6
∞	216,7

velocità di migrazione del $\begin{cases} OH = 167,0 \\ Na = 49,2 \end{cases}$

$\mu\infty = 216,2$

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 0,9.$

Metilato sodico.

L' alcoolato sodico venne ottenuto direttamente sciogliendo il sodio metallico nell' alcool raffreddato a 0^0 e titolando con acido decinormale, diluendo un'aliquota della soluzione metilica con moltissima acqua.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
2,273	35,49		0,476	0,1904	0,386
		9,16			
4,546	44,65		0,559	0,1970	0,416
		7,31			
9,092	51,96		0,697	0,1763	0,553
		5,59			
18,184	57,55		0,772	0,1285	0,543
		5,06			
36,368	62,61		0.840	0,1212	0,731
		5,40			
72,736	67,01		0,900	0,1113	0,953
		2,71			
145,472	69,72		0,936	0,0941	1,136
		3,36			
290,944	73,08		0,980	0,1651	2,866
		0,75			

v	μ	d	m	k	k_1
581,888	73,83		0,991	0,1875	4,579
		0,31			
1163,776	74,15		—	—	—
∞	74,5				

È la prima volta che viene esaminata la conducibilità elettrica di un alcoolato nel suo naturale solvente; faccio intanto notare come appaia evidente l' analogia di comportamento dell' idrato e dell'alcoolato sodico: analogia che è quasi un'eguaglianza non solo nel comportamento generale dei valori di μ, ma anche nei valori finali.

Ma su questo argomento ritornerò in seguito.

Acetato di sodio.

Ho esaminato i sali sodici degli acidi acetico e tricloroacetico, perchè questi due acidi hanno una notevole differenza di comportamento in soluzione acquosa; essendo il primo dissociato solo a forti diluizioni, mentre il secondo lo è già completamente in soluzione abbastanza concentrata, come gli acidi più energici. In soluzione metilica poi, come vedremo, si comportano entrambi come acidi molto deboli; perciò volli vedere se i sali più facilmente dissociabili soffrissero le eccezioni degli acidi, e in caso negativo avere così un elemento per poter poi calcolare con approssimazione il valore limite degli acidi che con l' esperienza non era possibile avere.

Soldzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
16	41,10		0,584	0,0512	0,2049
		6,63			
32	47,73		0,679	0,0449	0,2542
		5,15			
64	52,88		0,752	0,0356	0.2850
		5,36			
128	58,24		0,828	0,0311	0,3525
		4,56			

v	μ	d	m	k	k_1
256	62,80		0,893	0,0291	0,4616
		2,98			
512	65,78		0,935	0.0262	0,5268
		2,87			
1024	68,65		0,967	0,0387	0,1240
		0,74			
2048	69,39		—	—	—
∞	70,32		—	—	—

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 20,92.$$

Völlmer, nel lavoro citato, esaminò pure l'acetato sodico, facendo anche qui la riduzione nelle unità da me adottate, ecco i numeri che ottiene.

Soluzione metilica $t = 18^0$

$m 10^4$	$\lambda 10^8$	v	μ
393,3	420,6	25,42	42,06
39,33	576,4	254,2	57,64
12,44	615,4	803,85	61,54
3,933	635,6	2542,00	63,56
1,244	647,3	8038,5	64,73

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O).

v	μ
32	75,5
64	77,6
128	79,8
256	81,6
512	83,5
1024	85,0
∞	87,6

velocità di migrazione del $\begin{cases} C_2H_3O = 38,4 \\ Na = 49,2 \end{cases}$

$\mu\infty = 87,6$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 10,5.$$

Tricloroacetato di sodio.

Soluzione metilica $t = 25^0$			Soluzione acquosa $t = 25^0$ (O).	
v	μ	d	μ	
16	46,52		—	
		6,21		
32	52,73		69,6	
		5,90		
64	58,63		71,1	velocità di migrazione degli $\{CCl_3O_2 = 32,8$
		4,99		
128	63,62		74,2	$Na = 49,2$
		3,66		
256	67,28		76,2	82,0
		2,93		
512	70,21		77,8	
		1,48		
1024	71,69		79,2	
∞	73,28		82,0	
	$\mu_{1024} - \mu_{32} = 18,86$		$\mu_{1024} - \mu_{32} = 9,6$	

Le analogie fra questi ultimi due sali in soluzione metilica sono le stesse di quelle che si riscontrano nelle soluzioni acquose, però qui è invertita la piccola differenza che si constata in queste ultime; difatti

	μ_∞ Soluzione acquosa	μ_∞ Soluzione metilica
$C_2H_3O_2Na$	87,6	70,32
CCl_3O_2Na	82,0	73,28

Sale di litio.

Cloruro di litio.

Oltre ai sali sodici ho determinato la conducibilità di alcune soluzioni metiliche di cloruro di litio perchè dell'anione di questo sale e di quello del nitrato di argento si avevano i numeri di trasporto, gli unici conosciuti in soluzione metilica, e ciò per merito di Campetti (lavoro citato). Questo dato poi e quello della conducibilità

limite che io ho determinato sono valori della massima importanza per concludere intorno alla velocità di migrazione degli joni in soluzione metilica.

Il cloruro di litio purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool etereo, venne asciugato fino a costanza di peso a 105°–110°; la sua soluzione acquosa era perfettamente neutra e una determinazione di cloro diede numeri teorici.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ_v	d	m	k	k_1
16	48,01		0,621	0,0635	0,2543
		6,27			
32	54,28		0,702	0,0518	0,2928
		5,32			
64	59,60		0,771	0,0405	0,3244
		4,32			
128	63,92		0,827	0,0309	0,3494
		4,10			
256	67,02		0,867	0,0187	0,3532
		2,69			
512	69,71		0,902	0,0162	0,3728
		3,25			
1024	72,96		0,943	0,0152	1,4875
		1,92			
2048	74,88		0,968	—	—
		1,09			
4096	75,97		—	—	—
∞	77,3				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 18,58.$$

Anche di questo sale Völlmer fece determinazioni che ridotte, al solito, qui riporto.

Soluzione metilica $t = 18^0$.

$m 10^4$	$\lambda 10^8$	v	μ
852	401,4	11,737	40,14
85,2	575,4	117,37	57,54
26,9	621	371,74	62,1
8,52	652,6	1173,7	65,26
2,69	677	3717,4	67,7
0,852	687	11737	68,7

A. Kerler (lavoro citato) fece pure alcune determinazioni in soluzioni concentrate.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ
0,3857	6,549
0,5784	11,064
1,7352	26,17
8,676	50,552

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
32	97,4
64	99,9
128	103,0
256	105,4
512	107,5
1024	108,9
∞	110,0

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Cl = 70,2 \\ Li = 39,8 \end{cases}$

$\mu_\infty = 110,0$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 11,5.$$

Sali di potassio.

Cloruro di potassio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
32	64,54		0,675	0,0438	0,2517
		6,54			
64	71,08		0,744	0,0337	0,2702
		5,05			
128	76,09		0,796	0,0243	0,3011
		4,09			
256	80,18		0,839	0,0171	0,2732
		3,56			

v	μ	d	m	k	k_1
512	83,74		0,876	0,0121	0,2777
		3,26			
1024	87,00		0,910	0,0090	0,2875
		2,52			
2048	89,52		0,937	0,0067	0,3083
		2,28			
4096	91,80		—	—	—
∞	95,57				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 22,46$$

Soluzione acquosa (O) $t = 25^0$.

v	μ
32	127,3
64	130,8
128	133,6
256	136,7
512	138,8
1024	139,9
∞	140,8

velocità di migrazione degli joni { Cl = 70,2; K = 70,6

$\mu\infty = 140,8$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,6.$$

Bromuro di potassio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	I. μ_v	II. μ_v	d	m	k	k_1
16	60,69	60,73		0,629	0,0666	0,2666
			7,48			
32	67,34	68,21		0,707	0,0533	0,3019
			6,43			
64	73,11	74,64		0,773	0,0411	0,3290
			4,91			
128	77,82	79,55		0,824	0,0301	0,3412
			4,05			

v	μ_v	μ_v	d	m	k	k_1
256	84,87	83,60		0,866	0,0219	0,3498
			3,27			
512	—	86,87		0,900	0,0158	0,3637
			1,13			
1024	—	88,00		0,914	0,0094	0,3035
			4,04			
2048	—	92,04		—	—	—
∞	—	96,52				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 19,72.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

	(O)
v	μ
32	128,7
64	132,2
128	136,1
256	139,0
512	140,8
1024	141,2
∞	143,6

velocità di migrazione degli joni $\left\{\begin{array}{l} Br = 73,0 \\ K = 70,6 \end{array}\right.$

$$\mu_\infty = 143,6$$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12,6.$$

Joduro di potassio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

	I.	II.				
v	μ	μ	d	m	k	k_1
16	67,44	68,84		0,704	0,1046	0,4186
			6,30			
32	73,79	75,05		0,769	0,0800	0,4530
			5,17			
64	79,49	80,22		0,822	0,0583	0,4745
			4,72			
128	84,45	84,94		0,870	0,0454	0,5148
			3,11			

v	μ	μ	d	m	k	k_1
256	88,45	88,05		0,902	0,0324	0,5182
			2,60			
512	91,03	90,65		0,928	0,0233	0,5378
			3,25			
1024	92,24	93,90		—	—	—
∞		97,63				

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 18{,}85.$$

Ancora dal lavoro di Völlmer tolgo i seguenti dati e ne faccio la solita riduzione.

Soluzione metilica $t = 18^0$.

$m 10^4$	$\lambda 10^4$	v	μ
177	706,2	56,5	70,62
17,6	828	568,2	82,08
5,565	854,8	1796,9	85,48
1,76	868,3	5262,0	86,83
0,5565	875	17969,0	87,5

Anche A. Kerler fece alcune determinazioni che qui sotto riporto.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ
3,52	48,60
5,28	57,48
15,84	68,43

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
32	128,5
64	132,1
128	135,4
256	138,0
512	139,6
1024	140,7
∞	142,6

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} J = 72{,}0 \\ K = 70{,}6 \end{cases}$

$\mu\infty = 142{,}6$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 12{,}2.$$

Idrato di potassio.

Analogamente a quanto venne fatto per l'idrato sodico, l'idrato potassico fu deacquificato per prolungata fusione in capsula d'argento; qui però ancora più che per l'idrato sodico la capsula d'argento viene attaccata e nell'idrato anidro si rinvengono delle piccole quantità d'argento; fortunatamente queste sono completamente insolubili nell'alcool metilico e così mi fu possibile allontanarle.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

I.		II.				
v	μ	v	μ	m	k	k_1
		8,657	58,73	0,775	0,3082	0,9049
		17,314	64,97	0,858	0,2967	1,2376
23,120	69,06					
		34,628	69,40	0,916	0,3175	1,8654
46,240	72,12					
		69,256	73,17	0,966	0,3962	3,2908
92,48	74,03					
		138,512	74,59			
		277,024	75,75			
		554,048	75,65			
		1108,096	74,44			
		∞	75,75			

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
8	220,2
16	225,3
32	228,9
64	230,7
128	232,6
256	233,1
512	231,2
1024	228,8
∞	237,6

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} OH = 167 \\ K = 70,6 \end{cases}$

$\mu\infty = 237,6$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 0.$$

Tanto nell'idrato sodico come nell'idrato potassico si osserva un parallelismo fra le soluzioni metiliche e le soluzioni acquose. Infatti tanto nelle une che nelle altre il massimo viene raggiunto verso $v=256$ e poscia si ha una diminuzione. Così pure sono dello stesso ordine i rapporti tra le soluzioni acquose e le metilalcooliche dei due idrati. In seguito poi ritornerò sopra la grande differenza esistente fra i rapporti delle conducibilità molecolari dei sali e quelle degli idrati nei due solventi.

Metilato potassico.

Anche per l' alcoolato potassico la preparazione fu identica a quella dell'alcoolato sodico, però, siccome il potassio è ordinariamente più impuro del sodio, dopo avere sciolto il potassio nell'alcool metilico si dovette separare un leggerissimo deposito di carbone e di una sostanza rossa; la separazione e la conseguente titolazione del potassio bisognava farla dopo alcune ore per dar tempo a queste sostanze in sospensione di deporsi completamente.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
9,09	63,90		0,821	0,4142	1,2552
		6,01			
18,18	69,91		0,898	0,4348	1,8558
		5,00			
36,36	74,91		0,963	1,1001	6,1235
		2,38			
72,72	77,29				
		0,51			
145,44	77,80				
		—			
290,88	75,30				
		—			
581,76	73,24				
∞	77,8				

L'analogia di comportamento con l' idrato non potrebbe essere maggiore, e così pure vi è concordanza perfetta col comportamento

dell' idrato e dell' alcoolato sodico, solo che i valori sono un po' minori per quest' ultimo che non per quello potassico. Questo del resto si osserva anche negli altri sali e, sebbene in misura un po' maggiore, si osserva pure nelle soluzioni acquose. Dunque, da ciò si deve concludere che nel loro naturale solvente gli alcoolati sono basi altrettanto energiche quanto gli idrati sciolti nello stesso solvente.

Sali di ammonio.

Ammoniaca.

La soluzione ammoniacale venne preparata con tutte le cure. Per avere l' ammoniaca perfettamente secca, il gas ottenuto nel solito modo attraversò diversi tubi a calce e a potassa prima di gorgogliare attraverso l' alcoool metilico. Evitai di avere una soluzione troppo concentrato; e feci più rapidamente possibile le diluizioni onde evitare l' assorbimento di anidride carbonica. Per il caso dell' idrato ammonico la soluzione venne preparata aggiungendo appena poco più della stechiometrica quantità d'acqua precedentemente bollita alla primitiva soluzione. Ecco i risultati:

NH_3		NH_4OH	
v	μ	μ	*m*
16,14	0,89	1,30	0,016
32,28	1,98	2,52	0.031
64,46	3,35	4,51	0,055
128,92	5,47		
257,84	11,35		
∞		(82)	

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (O).

v	μ
8	3,20
16	4,45
32	6,28
64	8,90
256	17,88
512	25,8
1024	37,03
∞	237,4

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} OH = 167{,}0 \\ NH_4 = 70{,}4 \end{cases}$ ——— 237,4

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 30,72.$$

L'andamento delle conducibilità molecolari nelle due soluzioni è uguale e cioè si nota una piccola conducibilità nelle soluzioni poco diluite e un rapido aumento con l'aumentare della diluizione. Qui sorge però un'obbiezione: in quali joni si potrà essere dissociata l'ammoniaca nell'alcool metilico esente di acqua? Le risposte possono essere due; o l'alcool metilico, malgrado tutte le precauzioni conteneva tracce inapprezzabili di acqua, ma tali da rendere possibile la formazione di idrato ammonico che si è scisso poi nei due joni, per dare la piccolissima conducibilità osservata; ovvero l'alcool metilico si combina direttamente all'ammoniaca per formare, analogamente all'acqua, un composto che sarebbe il (NH_4OCH_3), metossiammonio. Delle due ipotesi io sono del parere che la seconda è più vicina al vero e ciò per parecchie ragioni. Dell' esistenza dell'ossimetile come jone mi pare che non si possa dubitare quando si è vista la conducibilità degli alcoolati. Della combinazione dell' ammoniaca con l' alcool metilico potrebbe essere una prova la notevole quantità di calore che si svolge quando essa si scioglie nell' alcool anidro. Inoltre si deve osservare che la conducibilità della soluzione contenente piccole quantità di acqua non varia, quasi accennando piuttosto ad aumentare; mentre ordinariamente si ha una diminuzione per l'aggiunta di un non elettrolite.

Questo fatto sarebbe una ripetizione sotto altra forma di quello già osservato che gli alcoolati e gli idrati in soluzione metilica hanno conducibilità fra loro assai vicine.

Per chiarire questa questione e farmi un'idea più esatta di ciò, ho esaminato anche due altre basi del tipo dell'ammoniaca tri- e bi-sostituite; queste basi sono due isomeri, la trietilammina e la dipropilammina.

Trietilammina.

Era purissima; dopo essere stato tre giorni sull'idrato di potassio da recente fuso bolliva a 89^0-90^0 a 756 mm. di pressione; aveva un peso specifico di $d_4^{18,5}=0,72785$. Vennero esaminate due soluzioni una di base pura e una di base con l'aggiunta della corrispondente quantità d'acqua per averne l'idrato, ecco i risultati:

Soluzione metilica $t = 25^0$.

$N(C_2H_5)_3$		$N(C_2H_5)_3H \cdot OH$	
v	μ	*v*	μ
		15,58	1,02
29,82	1,77		
		31,16	1,87
59,64	3,00		
		62,32	3,21
119,28	5,04		
		124,64	5,09
238,76	9,29		
		249,28	8,96
477,52	15,89		
		498,56	14,30
		997,12	24,03

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (B).

v	μ	100 *m*	*k*
8	13,3	6,65	0,059
16	19,2	9,60	0,064
32	27,1	13,6	0,066
64	36,9	18,5	0,065
128	50,0	25,0	0,065
256	66,4	33,2	0,065
∞	200		

Disopropilammina.

La base, dopo esser rimasta sull'idrato potassico fuso, bolliva a 84^0 a 757 mm. ed era purissima $d_4^{19} = 0,72265$.

Anche di questa vennero esaminate due soluzioni metiliche, una di base pura e una di base con la corrispondente quantità d'acqua.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

$N(C_3H_7)_2H$		$N(C_3H_7)_2H_2 \cdot OH$	
v	μ	*v*	μ
15,83	1,25	15,79	1,17
31,76	2,29	31,58	2,02
63,52	3,22	63,16	4,06
127,04	7,80	126,32	8,28
254,08	11,99	252,64	11,89

Soluzione acquosa (B) $t = 25^0$.

v	μ	100 m	k
8	16,6	8,43	0,097
16	23,7	12,00	0,103
32	33,1	16,80	0,106
64	44,7	22,70	0,104
128	60,0	30,50	0,104
256	77,6	39,4	0,100
∞	197,0		

Dall'esame dei risultati sopra esposti tanto per la trietilammina, quanto per la dipropilammina si osserva il comportamento delle conducibilità con l'aumentare della diluizione è lo stesso di quello che si è osservato per l'ammoniaca e che inoltre la presenza o no della piccola quantità d' acqua per avere l' idrato non ne altera che pochissimo i valori. In altri termini anche queste basi stanno fra loro come gli idrati agli alcoolati metallici; questa è ancora una conferma dell'esistenza in soluzione di questo metassiammonio.

Così pure è da osservarsi che in soluzione metilica si ha lo stesso rapporto che in soluzione acquosa, fra le basi di diverso tipo, cioè è più energica la base secondaria della terziaria.

Cloruro d'ammonio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

I.		II.		
v	μ	v	μ	d
6,40	51,06			
12,80	59,61			
		16	60,10	
25,60	67,28			6,77
		32	66,87	
51,20	74,89			7,79
		64	74,66	
102,40	78,33			6,64
		128	80,30	

v	μ	v	μ	d
204,80	80,94			4,39
		256	84,69	
409,60	84,98			5,34
		512	90,03	
819,1	89,79			1,62
		1024	91,65	
1628,2	92,02			2,70
		2047	93,35	
		∞	96,24	

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 24,78.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(B)

v	μ
32	126,3
64	129,8
128	132,8
256	135,0
512	136,4
1024	137,9
∞	140,6

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Cl = 70,2 \\ NH_4 = 70,4 \end{cases}$

$\mu\infty = 140,6$.

Bromuro di ammonio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
8	58,87	
		7,29
16	64,16	
		5,87
32	71,03	
		6,31
64	77,34	
		5,04
128	82,38	
		4,44

v	μ	d
256	86,62	
		4,41
512	91,03	
		2,32
1024	93,35	
		3,10
2048	96,45	
∞	99,93	

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 22,32.$$

Per questo sale non ho trovato la conducibilità in soluzione acquosa; mi limito perciò a dare la conducibilità limite dedotta dalla velocità di migrazione degli joni.

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

$$\text{Velocità di migrazione delgi joni} \begin{cases} Br = 73,0 \\ NH_4 = 70,4 \end{cases}$$

$$\mu\infty = 143,4$$

Joduro di ammonio.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
12,50	71,73	
		5,70
25,00	77,43	
		5,32
50,00	82,75	
		4,31
100,00	88,06	
		3,50
200,00	91,56	
		4,64
400,00	96,20	
		2,88
800,00	98,08	
		3,35
1600,00	101,43	
∞	105,25	

Non ho trovato determinazioni di questo sale in soluzione acquosa a 25° tuttavia per darne un'idea riporto i valori trovati da Kohlrausch [1] a 18° per soluzioni concentrate e aggiungo il valore limite a 25° dato da Bredig.

Soluzione acquosa $t = 18°$. (K).

v	μ
0,200	78,5
0,250	83,7
0,333	88,2
0,500	93,1
1,000	97,3
2,000	99,8

Soluzione acquosa a 25°.

$$\text{Velocità di migrazione degli joni} \begin{cases} J = 72,2 \\ NH_4 = 70,4 \end{cases}$$

$$\mu = 142,6$$

Fluoruro ammonico.

Dopo ripetute subblimazioni in recipiente di platino il fluoridrato di fluoruro ammonico si ottenne purissimo; e la sua soluzione metilica venne esattamente neutralizzata con la corrispondente quantità di ammoniaca in soluzione metilica.

Soluzione metilica $t = 25°$.

v	μ	*d*
16	57,77	
		10,15
32	62,92	
		8,68
64	71,60	
		8,34

(1) Wied. Ann. ●, 1, 1872

v	μ	d
128	79,94	
		6,18
256	86,12	
		4,76
512	90,88	
		3,11
1024	93,99	
∞	97,6	

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 31,07.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (B).

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Fl = 50,8 \\ NH_4 = 70,4 \end{cases}$

$$\mu\infty = 121,2$$

SALI DI TETRAETILAMMONIO.

Cloruro di tetraetilammonio

$N(C_2H_5)_4Cl$.

Questo cloruro venne preparato dall'joduro corrispondente e cloruro d'argento; era in bei cristalli bianchi e all'analisi risultò purissimo.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
20,04	64,45	
		6,49
40,08	70,94	
		6,07
80,16	77,01	
		4,27
160,32	81,28	
		4,65
320,64	85,93	
		2,93
641,28	87,86	
		3,85
1282,56	91,71	
∞	95,76	

$$\mu_{1282} - \mu_{40} = 20,77.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (B).

v	μ
32	88,2
64	91,8
123	94,8
256	96,8
512	98,2
1024	99,5
∞	102,4

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Cl & = 70,2 \\ N(C_2H_5)_4 & = 32,2 \end{cases}$

$\mu = 102,4$

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 11,3.$

Bromuro di tetraetilammonio.

$BrN(C_2H_5)_4$

Questo sale venne preparato dall'joduro trasformandolo in idrato per mezzo dell'ossido di argento umido e assolutamente esente di alcali, e neutralizzando la soluzione di idrato con soluzione di acido bromidrico puro e facendo cristallizzare nel vuoto la soluzione: anche per questo sale una determinazione di bromo diede risultati teorici.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
11,20	58,59	
		7,22
22,40	65,81	
		6,63
44,80	72,44	
		6,33
89,60	78,77	
		4,73
179,20	83,50	
		4,01
358,40	87,51	
		2,99
716,80	90,50	
		2,35
1433,60	92,05	
∞	96,62	

$\mu_{1433} - \mu_{44} = 20,01.$

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (B).

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Br = 73{,}0 \\ N(C_2H_5)_4 = 32{,}2 \end{cases}$

$\mu = 102{,}2$

Joduro di tetraetilammonio

$JN(C_2H_5)_4$.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	*d*
8	55,89	
		8,63
16	64,52	
		8,98
32	73,50	
		7,64
64	81,14	
		7,99
128	89,13	
		7,77
256	96,90	
		5,90
512	102,80	
		4,96
1024	107,66	
∞	113,76	

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 34{,}16$.

Anche per questo sale non ho trovato determinazioni di conducibilità della sua soluzione acquosa e solo, come per il precedente, dal lavoro di Bredig si poteva calcolare il valore limite deducendolo dalla velocità di migrazione degli joni. Sembrandomi per questo caso, analogo a quello dell'joduro solfinico nel mio precedente lavoro studiato, importante la conoscenza dell'andamento della con-

ducibilità con la diluizione ne ho fatto io la determinazione; eccone i risultati:

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

v	μ
16	81,63
32	86,75
64	91,66
128	95,39
256	96,57
512	98,72
1024	103,95
∞	104,2

Velocità di migrazione degli joni (B) $\begin{cases} J = 72,2 \\ N(C_2H_5)_4 = 32,2 \end{cases}$

$\mu\infty = 104,2$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 17,20.$$

Faccio osservare che qui, come nel caso dell'joduro di trietilsolfina, si ha la soluzione metilica con una conducibilità limite superiore a quella della soluzione acquosa; mentre nelle prime diluizioni avviene il contrario.

Idrato di tetraetilammonio.

Questa base venne preparata per l'azione della calcolata quantità di ossido di argento umido sopra l'joduro corrispondente e poi fatta cristallizzare nel vuoto sulla calce e sulla potassa. Si sono prese cure speciali per evitare l'assorbimento dell'anidride carbonica e la soluzione venne fatta per pesata e controllata per titolazione, con risultati concordanti.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
6,06	63,00		0,691	0,2550	0,6180
		7,75			
12,12	70,75		0,776	0,2218	0,7680
		5,56			
24,24	76,31		0,837	0,1773	0,8718
		4,80			
48,48	81,11		0,890	0,1297	1,0361
		3,60			

v	μ	d	m	k	k_1
96,96	84,71		0,929	0,1253	1,0797
		3,63			
193,92	87,34		0,958	—	—
		3,06			
387,84	90,40		0,989	—	—
		1,56			
775,68	90,57		—	—	—
1551,36	91,13		—	—	—
∞	91,13				

$$\mu_{1551}-\mu_{48}=10,02.$$

Soluzione acquosa $t=25^0$.

(O)

v	μ
8	170,5
16	176,2
32	179,6
64	183,8
128	186,4
256	187,2
512	186,5
1024	182,6
∞	199,2

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} OH & =167 \\ N(C_2H_5)_4 & = 32,2 \end{cases}$

$\mu\infty = 199,2$

$$\mu_{1024}-\mu_{32}=3,0$$

L'andamento delle conducibilità è perfettamente parallelo; anche qui si arriva abbastanza presto al limite come per le basi alcaline. E da notarsi come per le soluzioni acquose i valori limiti sieno abbastanza incerti, perchè, mentre risulta sperimentalmente 187,2 il calcolo lo fa ascendere a 199,2 con la differenza di 12 unità. Questo fatto è spiegato con quel fenomeno di neutralizzazione per parte del carbonato ammonico del quale fu discorso in principio del presente lavoro.

Joduro di tetrametilammonio

$JN(CH_3)_4$.

Ho esaminato anche questo joduro onde vedere di aumentare il

numero di casi nei quali si notano quelle anomalie nel comportamento della conducibilità delle soluzioni metiliche in confronto delle soluzioni acquose.

Eccone i risultati:

v	μ	d
64	81,39	
		9,88
128	91,27	
		6,10
256	97,37	
		6,03
512	103,40	
		3,09
1024	106,49	
		4,11
2048	110,60	
∞	115,30	

$$\mu_{1024} - \mu_{64} = 29,2$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} J & = 72,0 \\ N(CH_3)_4 & = 43,6 \end{cases}$

$$\mu\infty = 115,6$$

In questo derivato metilico abbiamo uguali i limiti della conducibilità molecolare tanto in soluzione metilica che in soluzione acquosa, così questo sale per il rapporto dei valori limiti nei due solventi starebbe tra l' joduro potassico, sodico e ammonico, che mostrano in alcool metilico una conducibilità limite inferiore a quella delle soluzioni acquose e l' joduro di tetraetilammonio che invece l'ha superiore.

Questo posto gli spetterebbe anche avuto riguardo alla sua composizione chimica.

Sali di trimetilsolfonio.

Nel mio precedente lavoro ho esaminato l'joduro di trietilsolfina o di trietilsolfonio come colla nuova nomenclatura si dovrebbe

chiamarè, per collegare lo studio della sua conducibilità con quelli che avevo fatto antecedentemente sulla sua velocità di formazione.

Qui però trattandosi di uno studio sistematico ho creduto più opportuno studiare i derivati trimetilici, perchè più stabili e più caratteristici nel comportamento.

Cloruro di trimetilsolfonio
$ClS(CH_3)_3$.

Questo sale analogamente a quanto si fece per il cloruro di tetraetilammonio, si preparò dall'joduro di trimetilsolfonio e cloruro di argento. Era purissimo come lo dimostrò l'analisi.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
16	62,63	
		6,54
32	69,17	
		8,16
64	77,33	
		6,39
128	83,72	
		5,62
256	89,34	
		4,27
512	93,61	
		3,16
1024	96,77	
∞	100,09	

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 27,60.$$

Soluziono acquosa $t = 25^0$. (B).

v	μ
32	101,2
64	105,3
128	108,6
256	111,2
512	113,3
1024	114,7
∞	117,8

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Cl = 70,2 \\ S(CH_3)_3 = 47,3 \end{cases}$

$\mu\infty = 117,5$

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 13,5.$$

Bromuro di trimetilsolfonio.

Venne preparato al solito dall'idrato e acido bromidrico; cristallizzato nel vuoto sulla calce e purificato per ricristallizzazioni dell'alcool assoluto.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
15,52	62,20	
		8,44
31,04	70,64	
		8,02
62,08	78,66	
		6,53
124,16	85,19	
		6,87
248,32	92,06	
		5,15
496,64	97,22	
		2,32
993,28	99,54	
∞	102,05	

$$\mu_{993 \cdot 28} - \mu_{31 \cdot 04} = 28,9.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Br & = 73,0 \\ S(CH_3)_3 & = 47,3 \end{cases}$

$\mu\infty = 120,3$

Joduro di trimetilsolfonio

$JS(CH_3)_3$.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d
16	64,21	
		9,77
32	73,94	
		9,42

v	μ	d
64	86,36	
		9,34
128	92,70	
		7,69
256	100,39	
		5,38
512	105,77	
		4,85
1024	110,59	
∞	116,38	

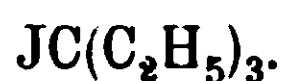
$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 36,65.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} J & = 72,0 \\ S(CH_3)_3 & = 47,3 \end{cases}$

119,3

Joduro di trietilsolfonio

$JC(C_2H_5)_3$.

Nel mio precedente lavoro i valori per la conducibilità elettrolitica dell'joduro di trietilsolfonio sono troppo elevati in causa della conducibilità propria del solvente. Riporto qui sotto nuove determinazioni con la correzione voluta.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ_v
32	70,62
64	79,92
128	88,58
256	94,70
512	99,84
1024	102,76
2048	107,21
∞	112,53

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = 32,14.$$

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

v	μ
8	81,8
16	84,68
32	88,32
64	93,53
128	97,66
256	99,30
512	100,57
1024	101,60
∞	107,6

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} S(C_2H_5)_3 = 35,6 \\ J \quad\quad = 72,0 \end{cases}$

$\mu\infty = 107,6$

Idrato di trimetilsolfonio

$HOS(CH_3)_3$.

Venne preparato dall' joduro di trimetilsolfonio e la corrispondente quantità di ossido di argento umido e la sua soluzione evaporata nel vuoto sulla calce e sulla potassa. Anche per questa base vennero prese tutte le precauzioni per evitare l' assorbimento di anidride carbonica.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ	d	m	k	k_1
4,132	63,77		0,655	0,3011	0,6125
		8,40			
8,264	72,17		0,741	0,2566	0,7439
		5,77			
16,528	77,94		0,800	0,1936	0,7804
		5,34			
33,056	83,28		0,855	0,1525	0,8767
		4,42			
66,112	87,70		0,901	0,1228	1,016
		4,42			
132,224	92,12		0,946	0,1253	1,4410
		2,74			
264,448	94,86		0,974	0,1380	2,2384
		0,04			
528,856	94,90		—	—	—
		0,28			
1057,712	95,18		—	—	—
∞	97,34				

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} S(CH_3)_3 = 47,0 \\ OH = 167,0 \end{cases}$

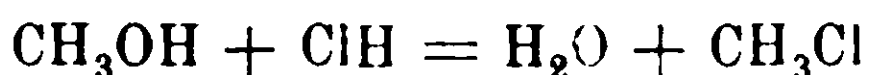
$$\mu\infty = 214,0$$

Acido cloridrico.

L'acido cloridrico in soluzione metilica venne già esaminato da Kablukoff [1], ma le sue esperienze erano piuttosto esperienze preliminari fatte per confrontare fra loro i vari solventi egli; si limitò a poche diluizioni senza spingerle al di là di $v = 97,16$, sicchè era impossibile calcolare i valori di $\mu\infty$.

L'impiego dell' alcool metilico come solvente dei sali inorganici e organici mi lasciava tranquillo intorno alla possibilità di reazioni tra il solvente e la sostanza disciolta. Volendo però esaminare l'acido cloridrico, la possibilità di una reazione non si poteva escludere a priori, perchè, come è noto, l' acido cloridrico secco ha un fortissimo potere eterificante.

Inoltre nel caso che questa reazione avvenisse e che cioè dall'alcool metilico e acido cloridrico si formasse cloruro di metile e acqua per l'equazione seguente :

$$CH_3OH + ClH = H_2O + CH_3Cl$$

si avrebbe avuto la trasformazione dell' elettrolite HCl nei non elettroliti $ClCH_3$ e H_2O facendo così diminuire il numero di joni liberi e perciò la conducibilità elettrica. Inoltre non era improbabile che questa trasformazione succedesse di più là, dove il controllo analitico veniva a mancare per l' eccessiva diluizione delle soluzioni.

Qualche esperienza preliminare sembrava confermare questa supposizione perchè si vedeva la conducibilità delle soluzioni diminuire dopo uno o due giorni dalle primitive determinazioni, malgrado che il titolo delle soluzioni (dove era possibile di farlo) rimanesse

(1) Memoria citata.

inalterato. Per questo non si poteva escludere assolutamente la formazione di una sostanza non elettrolito, a spese dell' acido e dell' alcool, la quale si scomponesse poi in presenza di un eccesso di acqua, aggiunta perchè l'indicatore nella titolazione funzionasse come nell'acqua.

Per accertarmi di tutto questo ho misurato esattamente un volume di gas acido cloridrico e precisamente cc. = 68,35 a 21°,4 alla pressione di 760,5 mm. a 22°,5, il quale ridotto a 0° e 760 mm., alla qual temperatura e pressione un litro di gas cloridrico pesa gr. 1,62848 a 45° di latitudine, diede un peso di acido cloridrico di gr. 0,10316; questo sciolto in 20 cc. di alcool metilico e titolato dopo un giorno con una soluzione $\frac{N}{10}$ di idrato potassico diede un peso di acido cloridrico di gr. 0,1035 indizio che non era avvenuta eterificazione; con questo naturalmente non escludo che in certe condizioni di maggior concentrazione l'eterificazione non possa avvenire; e poi l'eterificazione potrebbe essere trascurabile per un tempo relativamente breve o avvenire in proporzioni tali da rientrare negli errori di osservazione coi metodi acidimetrici, ma essere avvertita con la conducibilità elettrica. Se questo fosse, sarebbe probabile che nelle soluzioni estremamente diluite, dove non è possibile di fare praticamente determinazioni analitiche attendibili, questa influenza fosse maggiore di tanto, quanto è aumentata la diluizione; e questo è più che naturale, perchè venendo a diminuire, anche di poco, il numero di joni, la conducibilità specifica, che è già, per le soluzioni molto diluite, una quantità così piccola, potrebbe subìre delle oscillazioni assai forti che moltiplicate poi per il volume daranno numeri sempre più distanti fra loro.

Con questa esclusione dell' eterificazione restava inesplicato il fatto delle variazioni che subìva la conducibilità dopo qualche giorno dal primo esame, malgrado che in questo frattempo la soluzione rimanesse ben chiusa in palloncino con tappo di sughero. Io pensai che la causa di queste differenze potessero essere delle tracce di acqua che l' alcool assorbiva sia durante i due o tre travasi dal palloncino al bicchierino e da questo in quello, sia attraverso ai pori del sughero; per assicurarmi di ciò divisi ogni singola soluzione di una serie in due porzioni; di una di esse venne esaminata immediatamente la conducibilità e l' altra venne conservata in tubi

chiusi alla lampada e determinata la conducibilità dopo tre o quattro giorni, tenendoli frattanto alla temperatura ordinaria 25°-26°.

Così facendo risultò una perfetta coincidenza fra i numeri trovati subito e quelli trovati dopo quattro giorni, dacchè la soluzione permaneva in tubi chiusi alla lampada.

Evidentemente quindi il fatto della variata conducibilità era dovuto in gran parte a piccole quantità d'acqua assorbita; di ciò mi sono persuaso in seguito facendo l'esame di soluzioni fatte con alcool contenente una traccia d'acqua e con alcool anidro.

L'influenza di queste piccolissime quantità d'acqua è grandissima in queste soluzioni di acidi e forse anche in quelle delle basi; ma è quasi trascurabile affatto nei sali, per i quali occorre una relativamente forte quantità per avvertire variazioni di conducibilità sensibili. Su questo argomento ritornerò in seguito.

Hartwig [1] studiando la conducibilità dell'acido acetico, formico, ecc. in soluzione etilica e metilica notò la diminuzione di conducibilità dopo un certo tempo, in conseguenza dell'eterificazione; ma il fenomeno nelle sue esperienze era naturale che dovesse avvenire, perchè aveva fra le mani delle soluzioni molto concentrate dal 22 al 54,3 $^0/_0$ di acido e le lasciava a sè per molto tempo.

In seguito ai risultati sopra esposti risulta evidente che tutte le cause di variazione nella conducibilità delle soluzioni metiliche di acido cloridrico condurrebbero ad una diminuzione e non si saprebbe trovare una sola di esse che fosse causa di aumento; perciò delle diverse serie di esperienze da me eseguite, io credo più attendibili quelle che dànno numeri più elevati.

[1] Wied. Ann. **33**, pag. 53, 1888.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

I.						II.		III.	
v	μ	m	k	k_1	k_2	v	μ	v	μ
14,388	98,85	0,743	0,1494	0,565	0,4186	14,706	102,13		
								18,867	106,42
28,776	108,43	0,815	0,1248	0,671	0,5497	29,412	110,05		
								37,735	116,99
57,552	114,41	0,860	0,0817	0,695	0,5638	58,814	115,49		
								75,470	120,42
115,104	121,14	0,910	0,0799	0,858	0,8082	117,628	122,64		
								150,940	127,91
230,208	127,00	0,954	0,0859	1,305	1,9877	235,256	129,18		
								301,880	131,15
460,416	129,72	0,974	0,0792	1,699	2,9680	470,512	132,57		
								603,760	131,76
920,832	133,08	—	—	—	—	940,024	132,96		
								1207,52	131,00
1841,664	131,22	—	—	—	—	1880,048	128,66		

$\infty = 133,08$.

L' alcool impiegato per le determinazioni della serie II. e III. aveva un peso specifico $d_4^{15,5} = 0,79589$ e appena distillato una conducibilità di 0,0008, dopo sei ore 0,00109, dopo due giorni 0,0016 e dopo la diluizione 0,002.

Soluzioni cloridriche con alcool di peso specifico, un po' diverso davano delle conducibilità molecolari molto più basse di quelle sopra osservate.

Per esempio :

Soluzione metilica $t = 25^0$. — Alcool $d_4^{16} = 0,79788$.

v	μ
9,294	75,86
18,588	80,22
37,176	87,52
74,352	93,96
148,704	99,30
297,408	103,17
594,816	103,81
1189,632	105,46

Soluzione metilitica $t = 25^0$. — Alcool $d_4^{15,5} = 0,79688$.

v	μ
8,772	83,71
17,544	91,04
35,088	97,72
70,176	103,87
140,352	108,94
280,704	114,53
561,408	117,55
1222,816	118,34
2445,632	120,08.

E tra questi due estremi ottenni dei numeri oscillanti per altre serie di soluzioni.

Tutto questo aumentava le probabilità che queste oscillazioni fossero dovute a delle piccolissime quantità d' acqua. È noto che l' aggiunta di un non elettrolite produce un abbassamento nella conducibilità elettrica delle soluzioni degli elettroliti: le esperienze

di Holland, Lenz, Stephan e di Arrhenius avevano posto ben in chiaro la questione. Però in tutte le esperienze degli accennati autori le aggiunte del non elettrolite sono in proporzioni ragguardevoli. Lenz incomincia col 10 $^0/_0$ di acqua nell'alcool etilico, Holland col 5 $^0/_0$ di toluolo, xilolo ecc.. nell'alcool metilico ecc.: le tracce erano state trascurate in lavori nei quali si andava in cerca della legge generale che regolava questa diminuzione. Nel caso mio erano appunto le piccolissime quantità, quelle delle quali non era possibile svelare la presenza, che sembravano avere una forte influenza.

Per escludere ogni dubbio aggiunsi all' alcool, col quale avevo fatto le precedenti diluizioni ed il cui peso specifico corrispondeva a quello dell'alcool assoluto, tanta acqua in modo di avere un alcool al 99,9 $^0/_0$; intanto, fatto degno di nota, mentre il peso specifico non era sensibilmente alterato, la conducibilità elettrica dell'alcool che prima era $\mu = 0,00166$ salì, per l'aggiunta d'acqua (precedentemente bollita) a $\mu = 0,0022$.

Ecco ora i risultati ottenuti con soluzioni cloridriche fatte in quest' alcool di confronto con quelli già riportati, ottenuti con lo stesso alcool senza acqua.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

Alcool a 99,9 $^0/_0$		Alcool a 100 $^0/_0$	
v	μ	v	μ
9,264	84,18	—	—
18,528	98,62	18,867	106,42
37,056	104,08	37,735	116,99
74,112	111,20	75,47	120,42
148,224	113,80	150,94	127,91
296,448	120,92	301,88	131,15
592,896	120,35	603,76	131,76
1185,792	115,15	1207,52	131,00

La diminuzione della conducibilità seguita anche con l' aumentare della proporzione dell'acqua nell' alcool, però solo fino ad un limite oltre al quale aumenta di nuovo.

Soluzione di acido cloridrico in alcool metilico al 99,0 $^0/_0$.

% H_2O	v	μ
1	0,09	68,85
1,17	9,16	63,80
2,15	9,23	62,96
6,0	9,54	64,87
11,05	10,05	72,66
22,5	11,05	86,96

% H_2O	v	μ
1	18,27	76,06
1,47	18,36	72,37
2,45	18,54	68,72

In conclusione le cause che possono far variare la conducibilità possono essere; l'eterificazione, la quale non può essere sensibile nelle condizioni di tempo, di diluizione e di temperatura in cui mi era posto; la volatilizzazione di tracce di gas disciolto o di solvente che si deve escludere per l'inalterabilità del titolo della soluzione e l'assorbimento di umidità, la qual causa, trattandosi di una sostanza così igroscopica, è ben difficile di poter eliminare con assoluta certezza; perciò io ripeto sono persuaso ohe ai valori più elevati spetta la maggior fiducia.

Kablukoff (loco citato) dà per la conducibilità elettrica dell'acido cloridrico sciolto nell'alcool metilico i seguenti numeri che sono prossimi ai miei:

Soluzione metilica $t = 25^0$.

v	μ
6,56	95,30
12,78	102,31
25,12	109,23
49,68	113,50
97,17	117,06

Soluzione acquosa $t = 25^0$. (O).

v	μ
2	331
4	343
8	355
16	362
32	369
64	374
128	376
256	378
∞	395,2

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Cl = 70,2 \\ H = 325,0 \end{cases}$

$\mu = 395,2$

Acido bromidrico.

L'acido bromidrico venne preparato dal tribromuro di fosforo e acqua, asciugato sull'anidride fosforica. La determinazione di conducibilità elettrica dell'acido bromidrico presenta le stesse difficoltà che per l'acido cloridrico aggiuntavi quella della piccola scomponibilità di detto acido e delle tracce di bromo che conseguentemente si mettono in libertà; i numeri che qui sotto riporto SONO DA ACCETTARSI CON RISERVA.

Soluzione metilica $t=25^0$

v	μ
6,71	88,05
13,42	92,97
26,84	101,94
53,28	107,94
107,37	113,08
214,72	116,31
429,44	119,77
858,88	120,41
1717,76	121,00

Soluzione acquosa $t=25^0$ (0)

v	μ
2	341
4	354
8	361
16	367
32	373
64	377
128	380
256	380
512	381
1024	380
∞	398

Velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} Br = 73 \\ H = 325 \end{cases}$

$\mu\infty = 398$

Acido jodidrico.

L'acido jodidrico gassoso lo ottenni facendo gocciolare a freddo una soluzione concentrata di jodio nell' acido jodidrico concentratissimo sopra il fosforo rosso; il gas si lavava attraverso una soluzione satura di acido jodidrico per trattenere le eventuali tracce di jodio e di joduro di fosfonio si asciugava sull' joduro di calcio secco e sull' anidride fosforica e per trattenere le tracce di jodio che fossero passate, feci gorgogliare il gas attraverso due bottiglie contenenti lo stesso alcool metilico che serviva per la soluzione

da esaminarsi. Il tutto naturalmente tenuto all' oscuro o avvolto in carta nera per impedire l' azione della luce e le soluzioni raffreddate con ghiaccio. Le soluzioni così ottenute erano perfettamente incolore, però rapidamente ingiallivano incominciando dalle più concentrate alle più diluite : questo appena si apriva il recipiente per far le diluizioni. Naturalmente le stesse causo che portavano un abbassamento nella conducibilità molecolare dell' acido cloridrico in soluzione metilica influivano ugualmente sull' acido jodidrico, aumentate dalla maggiore facilità di scomposizione dell'acido in presenza dell'ossigeno dell'aria con formazione di acqua e di jodio libero, e, in presenza del solvente, in acqua e joduro di metile.

Siccome l' jodio in soluzione metilica non è elettrolite o quasi, così la colorazione della soluzione dovuto all'jodio che si metteva in libertà era una causa di diminuzione del numero di joni e per conseguenza della conducibilità; mentre nella titolazione dell'acidità quest'jodio contava come acido jodidrico saturando la potassa decinormale che si impiegava come titolante; io perciò ho dovuto detrarre, quando il colore delle soluzioni lo indicava, dall'acidità totale l'acidità dovuto all'jodio libero che determinava separatamente con la solita soluzione di iposolfito.

Delle due serie di esperienze che qui sotto riporto, per tutte le ragioni già dette per l'acido cloridrico, io credo più attendibile quella che dà i numeri più elevati.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

I.		II.	
v	μ	v	μ
6,43	85,43		
12,86	92,97		
		17,858	104,63
25,72	98,09		
		35,714	112,53
51,48	106,65		
		71,428	120,00
205,92	112,42		
		142,856	126,12
411,84	114,22		
		285,712	130,51
823,68	115,65		
		571,424	134,56
1647,36	114,68		
		1142,848	133,12
		∞	134,5

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)	
v	μ
2	341
4	353
8	360
16	367
32	372
64	377
128	380
256	381
512	381
1024	379
$\mu\infty$	397

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} J = 72 \\ H = 325 \end{cases}$

$\mu\infty = 397$

Anche per l'acido jodidrico vennero fatte alcune prove per vedere quanto influisse l'eterificazione dal punto di vista della presenza del non elettrolite in soluzione e l'acqua.

Soluzione metilica.

	v	μ
Soluzione metitica	15,466	97,60
la stessa soluzione con il 0,66 % di JCH_3		95,34
Soluzione metilica	29,41	102,3
la stessa soluzione con il 0,5 % d' acqua		94,92

Acido tricloroacetico.

L'acido tricloroacetico, purissimo, come lo indicava una determinazione di cloro, seccato nel vuoto sino a costanza di peso venne sciolto in alcool e il titolo della soluzione determinata tanto per pesata diretta dell'acido come per titolazione acidimetrica.

Soluzione metilica $t = 25^0$.

I.		II.				
v	μ	v	μ	m	k	k_1
14,379	3,00	10,470	2,68	0,022	0,0000472	0,000155
28,758	4,21	20,94	3,74	0,031	0,0000473	0,000218
57,516	5,60	41,88	5,15	0,042	0,0000438	0,000285
115,032	8,02	83,76	7,14	0,059	0,0000441	0,000404
200,064	11,37	167,52	9,91	0,081	0,0000426	0,000551
		335,04	13,64	0,112	0,0000421	0,000818
		670,08	18,84	0,155	0,0000424	0,001093
		1340,16	25,48	0,209	0,0000412	0 001590
		∞	(121,48)			

Soluzione acquosa $t = 25^0$.

(O)

v	μ
32	323,0
64	332,8
128	341,0
256	348,4
512	353,7
1024	356,0
∞	358

velocità di migrazione degli joni $\begin{cases} C_2HCl_3 = 33 \\ H = 325 \end{cases}$

$\mu\infty = 358$

Acido acetico.

Dal lavoro di K. Hartwig [1] tolgo i valori che si riferiscono all'acido acetico da lui esaminato in soluzione metilica. L'autore indica le grammimolecole sciolte in un litro di solvente con m e con h la conducibilità molecolare a 18^0; facendone la riduzione si ha:

Soluzione metilica $t=18^0$

m	v	h
0,900	1,111	1,83

Soluzione acquosa $t=25^0$ (O).

v	μ
8	4,34

[1] Wied. Ann. Bd. XXXIII, pag. 58.

m	v	k
2,945	0,338	0,71
4,738	0,211	0,45
7,982	0,125	0,23

v	μ
16	6,10
32	8,35
64	12,09
128	16,99
256	23,82
512	32,20
1024	46,00
∞	364

Dai numeri esposti sopra per l'acido tricloroacetico e per l'acido acetico appare evidente la grande differenza di comportamento tra le soluzioni acquose e le soluzioni metiliche per il primo; e tra i due acidi nello stesso solvente. Infatti, mentre l'acido tricloroacetico è quasi completamente dissociato in soluzione acquosa anche non tanto diluita, come l'acido cloridrico e tutti gli acidi minerali forti; invece in soluzione metilica è pochissimo dissociato comportandosi in questa come l'acido acetico il quale tanto in soluzione metilica, come in soluzione acquosa è pochissimo dissociato.

È questa un'eccezione importante che dimostra ad evidenza la grande influenza del solvente sulla jonizzazione, influenza che non sembra possa prevedersi solo dalle costanti fisiche del solvente, ma che invece possa anche dipendere in alcuni casi speciali da relazioni tra la costituzione chimica del solvente e quella della sostanza disciolta.

Valori limiti delle conducibilità molecolari e velocità di migrazione degli joni.

Riassumerò nella tabella seguente i valori di $\mu\infty$ come quelli che dànno un'idea più esatta del comportamento dei diversi elettroliti in soluzione.

	$\mu\infty$ in alcool metilico						$\mu\infty$ in acqua				
		Cloruri di	Bromuri di	Joduri di	Idrati di	Alcoolati di	Cloruri di	Bromuri di	Joduri di	Idrati di	
Idrogeno		133,8		134,5	—	—	395,2	398	397	—	
Litio		77,30	—	—	—	—	110	—	—	—	
Sodio		86,80	87,57	89,77	71,83	74,5	119,4	122,2	121,4	216,2	
Potassio		95,57	96,52	97,63	75,75	77,8	140,8	143,6	142,6	237,6	
Ammonio		96,24	99,98	105,25	(82,0)		140,6	143,4	142,6	237,4	
Tetrametilammonio .		—	—	115,3			—	—	115,6		
Tetraetilammonio .		95,76	96,62	113,76	91.13		102,4	105,2	104,2	199,2	
Trimetilsolfonio . .		100,09	102,5	116,38	97,34		117,8	120,3	119,3	214	
Trietilsolfonio . . .				112,53					107,6		
Acetato sodico. . .	70,32										87,6
Tricloroacetatosodico	73,98										82,0
Acido tricloroacetico	121,48										358
Acido cloridrico . .	133 08										395
Acido jodidrico . .	134,5										397
Acido bromidrico. .											398

L' andamento di questi valori è abbastanza regolare, specialmente per i sali. In questi i valori di $\mu\infty$ decrescono dal cloruro al bromuro e all'joduro.

Le differenze sono appena sentite nei sali sodici e nei potassici; cominciano ad accentuarsi nei sali ammonici e in quelli degli ammoni organici e sono massime nei composti dei solfonici.

Per gli acidi non sembra esistere diversità di comportamento fra il cloridrico, bromidrico e jodidrico: tutti tre hanno valori limiti uguali o quasi.

Le basi, e accenno naturalmente a quelle che possono solo esser prese in considerazione, perchè hanno una conducibilità che arriva o tende al limite; hanno valori che per le basi forti, soda e potassa, sono più bassi di quelli dei corrispondenti sali, mentre per le altre le differenze coi sali sono meno sentite.

Occupandomi per adesso solamente dei sali e facendo un confronto con i valori di $\mu\infty$ in soluzione acquosa si osserva subito che per l'acqua i valori maggiori sono dati per lo stesso katione dai bromuri: in quel solvente la velocità di migrazione dei tre anioni è la seguente:

$$Cl = 70,2 \qquad Br = 73,0 \qquad J = 72,0$$

cioè massima per il bromo; invece per l' alcool metilico il valore massimo si riscontra nell'jodio e poi nel bromo, indi nel cloro, non solo ma il rapporto in cui questi aumenti avvengono sono diversi per i diversi kationi esaminati.

Questo fatto vuol forse significare che la velocità di migrazione degli joni non solo non è la stessa nei vari solventi, ma che può essere diversa per lo stesso solvente e per lo stesso jone a seconda dell'jone opposto a cui è unito?

È una questione assai ardua e complessa, per farsi un'idea della quale bisogna considerarla da diversi aspetti.

Se noi esaminiamo i rapporti $\frac{\mu\infty_a}{\mu\infty_m}$ fra i valori di $\mu\infty_a$ per l'acqua e $\mu\infty_m$ per l'alcool metilico in modo da esprimere con un numero le relazioni che passano fra i due solventi per lo stesso sale avremo:

	K	Na	NH_4	$N(C_2H_5)_4$	$N(CH_3)_4$	$S(CH_3)_3$
Joduro	1,46	1,35	1,35	0,91	1,0	1,02
Bromuro	1,48	1,39	1,43	1,08	—	1,18
Cloruro	1,47	1,37	1,46	1,06	—	1,17

Di qui si conclude che i sali di sodio e di potassio e anche, ad eccezione dell'joduro, quelli di ammonio presentano presso a poco lo stesso rapporto (oscillando fra 1,35 e 1,48) fra le conducibilità limiti, mentre per i sali di tetraetilammonio, tetrametilammonio, trimetilsolfonio i rapporti sono pure fra loro uguali o quasi (oscillando fra 0,91 e 1,18) ma diversi dagli altri.

In conclusione per i primi si avrebbe un rapporto medio di 1,42 e per i secondi di 1,04. Evidentemente dunque l'influenza del solvente sulla conducibilità dei due gruppi di sali è diversa; questa differenza risponde anche ad una differenza nel katione che per i primi è inorganico e per i secondi organico.

Sopra l'influenza del solvente sulla velocità degli joni il dottor A. Campetti ([1]) nell'importante lavoro che ho già citato in principio della presente Memoria ha svolto alcune considerazioni per concludere che il rapporto fra la velocità degli joni deve dipendere dal solvente; riassumo brevemente quanto l'autore ha svolto.

Egli comincia col dimostrare, basandosi sulle note equazioni di Kohlrausch, che se il rapporto della velocità degli joni deve essere lo stesso nei due mezzi solventi i numeri di trasporto devono essere uguali, e poi che se il rapporto di velocità degli joni deve essere indipendente dal solvente bisogna che, per i due joni della stessa serie che si considerano, il rapporto delle conducibilità molecolari sia pure indipendente dal solvente. Dopo questo prendendo in esame la conducibilità molecolare a 18° del NH_4Cl e del $LiCl$ nell'alcool etilico e nell'acqua osserva che se i rapporti delle velocità del litio e del cloro in acqua e in alcool fossero eguali non potrebbero più essere eguali quelli degli altri due Cl e NH_4 perchè i rapporti delle conducibilità molecolari dei due sali nell'acqua sono superiori a quelle nell'alcool etilico. E conclude o che le formole non sono più applicabili nel senso che a uno stesso jone occorra attribuire velocità diversa a seconda dei sali, ovvero che il rapporto di velocità dipende dal solvente. La prima ipotesi la crede vera quando si tratta di sali in soluzione alcoolica poco dissociati; ma che in generale effettivamente il rapporto della velocità degli ioni dipende dal solvente e in questa conclusione lo conferma la misura di alcuni numeri di trasporto.

([1]) Nuovo Cimento, T. **35**, pag. 225, anno 1894.

Se noi prendiamo in considerazione qualche rapporto fra le conducibilità limiti di due sali aventi un jone a comune, si osserva che mentre sono fra loro eguali per lo stesso solvente, quando si tratta di sali inorganici, differiscono quando si tratta di sali organici.

Infatti si ha:

	Soluzione acquosa	Soluzione metilica
$\frac{ClK}{ClNa}$	1,18	1,10
$\frac{BrK}{BrNa}$	1,17	1,10
$\frac{JK}{JNa}$	1,17	1,09
$\frac{ClN(C_2H_5)_4}{ClNa}$	0,85	1,10
$\frac{BrN(C_2H_5)_4}{BrNa}$	0,73	1,17
$\frac{JN(C_2H_5)_4}{JNa}$	0,74	1,26

Le differenze non si riscontrano soltanto per le soluzioni metiliche, ma anche per le soluzioni acquose; anzi per queste ultime sono talvolta anche maggiori. Ciò può essere causato dall' incertezza dei valori limiti per queste sostanze; incertezza dipendente dalla loro diversa rapidità di dissociazione, tanto che nell'acqua il valore limite si raggiungerebbe più lentamente che nell'alcool metilico e questo perchè l'acqua dissocierebbe, proporzionalmente alla diluizione, rapidissimamente in principio, cioè a piccole diluizioni, e più lentamente in ultimo.

La causa potrebbe anche essere: che esista una reale maggior velocità di certi joni in soluzione metilica che in soluzione acquosa; però in questa ipotesi sarebbe difficile ammettere che l' aumento del valore limite si debba attribuire al solo katione e non anche all'anione.

Per concludere intorno a questa importante questione se gli stessi joni possono avere velocità diverse nello stesso solvente a seconda dei sali nei quali si trovano, bisognerebbe conoscere i numeri di

trasporto di ognuno e le conducibilità limiti dei sali in soluzione metilica e calcolare la velocità di migrazione dei singoli joni. Disgraziamente su questo argomento bea poco è stato fatto; tutto si riduce alla determinazione dei numeri di trasporto degli anioni dei due sali cloruro di litio e nitrato di argento fatta da Campetti nel suo importante lavoro già citato. Questi numeri sono preziosi nella questione attuale perchè permettono un calcolo, sia pur approssimato della velocità di migrazione degli joni; io ho detto approssimato, perchè i valori limiti come si sono potuti calcolare non rappresentano che un' approssimazione del valore limite reale. Il numero di trasporto per il Cl del cloruro di litio è stato trovato da Campetti uguale a 0,64 a 16°. La differenza tra la temperatura alla quale venne trovato il numero di trasporto e quella a cui fu determinato il valore limite cioè 25° non ha influenza apprezzabile, almeno per le soluzioni acquose, tanto che Hittorf tra 4° e 21° per i numeri di trasporto del solfato di rame non trovò differenza; Loeb e Nernst per i sali di argento hanno trovato tra 0° e 25° una differenza di 0,016 in meno per la soluzione esaminata a 25°.

Come è noto, per la legge di Kohlrausch si ha:

$$\mu = a(u + v)$$

dove μ è la conducibilità molecolare, u e v la velocità di migrazione dei due joni e a la parte dissociata.

Nel caso che la dissociazione sia completa $a = 1$, se n è il numero di trasporto relativo all'anione

$$v = \mu n \qquad u = \mu(1 - n)$$

introducendo dunque il valore del numero di trasporto trovato da Campetti per le soluzioni metiliche di cloruro di litio che è 0,64, si ha:

$$v = 77,3 \times 0,61 = 49,47$$

per cui la velocità di migrazione degli joni nel LiCl sarà

$$\begin{array}{lr} Cl = & 49,47 \\ Li = & 27,83 \\ \hline & 77,30 = \mu\infty \end{array}$$

Se sottragghiamo questo valore del cloro così trovato dalle conducibilità limiti degli altri cloruri si avrà il valore della velocità di migrazione dei singoli kationi; sostituendo nei valori limiti del cloruro, bromuro, joduro di sodio il valore del sodio si avrà quella del cloro, bromo e jodio e così via.

Velocità di migrazione dei kationi.

Kationi	Cl=49,47	Br=50,24	J=52,44	Soluzione acquosa	
Litio	27,83	—	—	Cl	= 70,2
Sodio	37,33	37.33	37,38	Br	= 73,0
Potassio	46,10	46,26	45,19	J	= 72,0
Ammonio	46,77	49,49	53,81	Li	= 39,8
Tetrametilammonio . .	—	—	63,06	Na	= 49,2
Tetraetilammonio . . .	46,29	46,36	61,34	K	= 70,6
Trimetilsolfonio. . . .	51,43	49,85	63,94	NH_4	= 70,4
				$N(CH_3)_4$	= 43,6
Idrogeno	85,53		82,5	$N(C_2H_5)_4$	= 32,2
				$S(CH_3)_3$	= 47,6
				H	= 32,5
Ossidrilione = 32,00					170
Acetione = 32,99					38,4
Tricloroacetione = 35,95					32,8
Ossimetilione = 34,4					—

Se la sostituzione invece di essere fatta in questo modo venisse fatta con altre combinazioni cioè invece di tener fermo il valore del cloro e del sodio deducendo da questi tutti gli altri, si fosse tenuto fermo quello del potassio non si sarebbero avute sensibili differenze, perchè, come si vede, il vaiore non è molto diverso.

Questo modo di calcolo, oltre ad essere adottato da tutti in si-

mili ricerche, anche in soluzione acquosa, dove i valori dei numeri di trasporto non sono tutti conosciuti, è anche giustificato dal fatto che in qualunque modo si eseguiscano i calcoli, il valore del Cl, del K, del Na e anche del bromo non subiscono apprezzabili variazioni, deducendoli in uno piuttosto che iu un altro modo; perciò questi valori si possono ritenere abbastanza prossimi al vero.

Il fatto della differenza, a seconda che si deduce dal cloruro o dall'joduro, fra la velocità di migrazione dell'jone tetraetilammonio e trimetilsolfonio non può per la sua entità, per il ripetersi per joni di un tipo chimico speciale essere attribuito ad errori di osservazione. Così pure è ben difficile ammettere reazioni chimiche tra il solvente e la sostanza disciolta, tali che possano dar origine ad aumenti nella conducibilità limite; qualunque tentativo di spiegazione in questo senso sarebbe affatto ipotetico e destituito di ogni base sperimentale. Il leggero ingiallimento che si osserva nelle soluzioni più concentrate di alcuni joduri allorchè vi si lasciano immersi gli elettrodi platinati, si deve attribuire a delle tracce di jodio. Difatti in queste soluzioni manca assolutamente ogni reazione acida e ogni traccia di platino. Inoltre col metodo da me adottato nelle determinazioni; cioè di preparare separatamente le soluzioni prima e poi esaminarle; le soluzioni più diluite, le quali sono quelle che maggiormente importano nel calcolo del valore limite, non sono affatto influenzate dalla scomposizione che può essere avvenuta nelle soluzioni più concentrate. Perciò si può concludere che queste tracce di jodio; il quale come è noto non è elettrolite; non possono, se mai, influire che diminuendo il numero di joduri e per conseguenza abbassare la conducibilità elettrica e non aumentarla.

Non resta perciò che concludere : o le formole di Kohlrausch non sono più applicabili, o il valore limite ottenuto per estrapolazione non è esatto , malgrado che il calcolo sia giustificato dal comportamento delle soluzioni in alcool metilico che è perfettamente analogo a quello delle soluzioni acquose, oppure almeno in solventi diversi dall'acqua, esiste una vera differenza nella velocità di migrazione di certi joni a seconda del sale di cui fanno parte. Ho detto almeno iu solventi diversi dall' acqua , perchè anche in questa si riscontrano, come vedremo, delle differenze che potrebbero far sorgere il medesimo dubbio; e in questo caso non è ragionevole che le variazioni si debbano attribuire ad un solo jone

come si è fatto per necessità di calcolo; si devo piuttosto ammettere che tutti gli joni ne vengano influenzati. Naturalmente con i dati attuali è impossibile sapere quale sia la parte che spetta ad ognuno. Solo la determinazione diretta dei numeri di trasporto di molti di questi joni potrà dire qualche cosa in proposito. Qualunque sia il risultato è certo che, mentre nella maggior parte dei casi gli joni si muovono più velocemente nell'acqua che nell'alcool metilico, esistono degli joni che hanno nell'alcool metilico una velocità eguale e superiore a quella che hanno nell'acqua.

Che lo stesso ione possa avere in soluzione metilica velocità diverse a seconda del sale nel quale si trova è un fatto il quale non ha nulla che debba meravigliare. Infatti la velocità degli joni deve dipendere non solo dall'attrito col solvente; ma anche dall' attrito degli joni fra loro. Infatti il valore limite, $\mu\infty$, è un'espressione per indicare il limite al quale si ha l'invariabilità della conducibilità con la diluizione; ma questo valore non significa che gli joni sieno fra loro a distanza infinita. Può anche supporsi che, la dissociazione completa avvenendo a piccola diluizione, in un dato solvente l'attrito degli joni tra loro non fosse una quantità trascurabile.

Ora non è possibile, come vedremo in seguito, che la differenza tra i valori di i ottenuti per mezzo della conducibilità elettrica e quelli ricavati dall' innalzamento del punto d' ebullizione si possa spiegare con l'ammettere che questo valore limite non rappresenti la dissociazione completa della sostanza disciolta, ma ubo stato di equilibrio tra joni, molecole non dissociate e forse anche molecole complesse: ora è ben naturale che l'attrito supponiamo, dell'anione e per conseguenza la relativa velocità, sarà diversa a seconda del katione col quale si trova e ancora più si avrà una diversità se, oltre agli joni, esistono in soluzione molecole semplici o complesse.

Se noi osserviamo quanto su questo argomento venne fatto sulle soluzioni acquose troviamo che anche nell'acqua i valori della velocità di migrazione sono abbastanza oscillanti. I numeri più costanti sopra la velocità di migrazione in soluzione acquosa li dobbiamo a Loeb e Nernst [1] che studiarono la velocità di migrazione dell'argento in otto sali con valori che oscillano tra una massimo di 59,7 e un minimo di 58,5, con una differenza di 1,2; per altri

[1] Zeitschrift für physik. Chemie Bd. II, pag. 938, 1888.

joni nelle determinazioni di Hittorf e Kohlrausch si hanno valori abbastanza oscillanti, come si può vedere dai numeri che qui sotto riporto; a $t = 18^0$ si hanno le seguenti velocità di migrazione.

	Cl	J	NO_3	Na	K	NH_4	Ag
ClN. . .	63,7	—	—	39,1	—	—	—
ClK. . .	61,9	—	—	—	59,7	—	—
$ClNH_4$.	61,6	—	—	—	—	59,7	—
JK . . .	—	59,8	—	—	61,8	—	—
NO_3Na .	—	—	59,7	37,7	—	—	—
NO_3K. .	—	—	—	60,4	61,1	—	—
NO_3Ag.	—	—	—	56,7	—	—	51,0

Sin qui si è ammesso che queste differenze dipendessero da errori sperimentali, ma dopo le osservazioni fatte precedentemente sulle soluzioni metiliche si può dubitare che, anche per le soluzioni acquose, queste differenze abbiano un'altra causa.

I numeri di Loeb e Nernst non proverebbero molto in favore della costanza della velocità di migrazione, perchè si tratta dell'argento, elemento ad elevato peso atomico per il quale si comprende come tendano a rendersi meno evidenti le differenze.

Non deve dunque parere strano se le differenze si accentuano nei solventi organici e nel confronto con joni aventi una certa analogia col solvente.

Considerazioni speciali sulla conducibilità degli acidi e delle basi.

Se noi prendiamo in considerazione gli acidi e le basi, malgrado le difficoltà che ho fatto notare per le quali si hanno delle cause di diminuzione, si può ritenere che il valore limite per gli acidi esaminati cioè cloridrico, bromidrico e jodidrico deve oscillare di poco intorno a 135, mentre per le soluzioni nell'acqua il valore limite è rispettivamente 395, 398, 397 con un rapporto di 2,93; molto più elevato perciò dei rapporti osservati per i sali.

Così, mentre la conducibilità limite per i sali è nell'alcool metilico circa 1,5 più piccola che nell' acqua, per gli acidi forti la conducibilità è tre volte minore. Un' altra anomalia è quella dell'acido tricloroacetico il quale, come si è visto, ha nell'alcool metilico una piccolissima conducibilità, mentre se si fosse dovuto giudicare dalla sua conducibilità nell'acqua si sarebbe aspettato che dovesse avere una conducibilità analoga a quella dell' acido cloridrico; invece è molto più piccola e il suo valore limite si può dedurre solo dal suo sale sodico. È questo, ho già detto, un fatto assai importante per dimostrare che il solvente ha un' influenza veramente costitutiva nel senso che l' andamento della conducibilità sia come la risultante di una mutua azione dipendente tanto dalla costituzione del solvente, quanto da quella della sostanza disciolta; e quest'influenza è tale che l'ordine delle conducibilità delle soluzioni acquose non si mantiene affatto per le soluzioni metiliche. Anche Cattaneo nel suo ultimo lavoro ([1]) è arrivato all' identica conclusione.

L'influenza costitutiva del solvente ha un'importanza perchè riesce difficile conciliarla col fatto che la conducibilità elettrolitica dipende esclusivamente da una costante fisica del solvente, perchè in questo caso bisognerebbe che il rapporto per le conducibilità limiti si mantenesse inalterato per tutti gli elettroliti, cosicchè conosciuto uno tutti gli altri si potrebbero prevedere a priori.

Le basi pure si comportano in un modo tutto particolare, e specialmente negli idrati alcalini noi riscontriamo una forte diminuzione nel valore limite; i rapporti fra le conducibilità limiti in soluzione acquosa e metilica sono della stessa grandezza di quelle riscontrate per gli acidi; per i quali, come ebbi a scrivere sopra, il rapporto era 2,93 e infatti si ha per

$$NaOH = 3{,}02$$
$$KOH = 3{,}07$$

mentre per gli idrati di tetraetilammonio e di trimetilsolfonio i rapporti sono fra loro eguali, ma diversi da quelli relativi agli idrati alcalini

$$N(C_2H_5)_4OH = 2{,}18$$
$$S(CH_3)_3OH = 2{,}20$$

([1]) Rendiconti R. Accademia dei Lincei vol. IV, fascicolo 4°. Agosto 1895, pag. 74.

Questa coincidenza di rapporti è importante per dimostrare ancora il diverso comportamento degli elettıoliti nello stesso solvente.

Oltre a questo si deve osservare che i rapporti per gli acidi forti e le basi forti sono pure uguali o quasi, malgrado che anche per le basi esistano difficoltà pratiche nella determinazione altrettanto grandi che per gli acidi, che io però credo di aver pure superato.

Se dai valori limiti della potassa e della soda in soluzione metilica togliamo il valore della velocità di migrazione del sodio e del potassio e facciamo la media abbiamo per l' ossidrile una velocità di migrazione che è :

$$OH = 32 \ .$$

Se sottragghiamo adesso il valore dell' ossidrile dal valore limite degli idrati organici troviamo i seguenti numeri per la velocità di migrazione dei rispettivi kationi, i quali sono presso a poco quelli che si ricavano dagli joduri

	Dall'joduro	Dall'idrato
$N(C_2H_5)_4$	61,34	59
$S(CH_3)_3$	63,9	65

Si vede da questo come ancora qui si arrivi alla conclusione che lo stesso jone nello solvente solvente può avere velocità di migrazione diverse a seconda del sale nel quale si trova.

Le basi esaminate, come ho fatto già fatto notare a suo tempo, hanno il comportamento di quelle della serie grassa in soluzione acquosa, con lo stesso ordine di energia e così pure la conducibilità che dette basi mostrano in soluzione metilica si devono considerare come proveniente da una combinazione della base con l'alcool metilico analoga all'idrato, per cui si deve ritenere come esistente in soluzione un aggruppamento $N(R)_2H_2OCH_3$, che sarebbe un metossilato della base, con la capacità a scindersi negli joni (NR_2H_2) e (CH_3O) analogamente a quanto fanno gli alcoolati.

Gli alcoolati vanno pure considerati come basi che in soluzione alcoolica sono altrettanto energiche quanto la soda e la potassa nello stesso solvente.

Questa questione della dissociazione delle soluzioni nei noti solventi in relazione al valore della conducibilità limite delle loro soluzioni io la trattai un po' diffusamente nel mio lavoro precedentemente citato, riassumendo anche quanto era stato fatto sull'argomento, e mostrai come, tanto nelle mie esperienze, quanto in quelle di Völlmer e di Schlamp, non si aveva sempre accordo tra i valori della dissociazione calcolata dalle conducibilità elettrica e quelli che si deducevano col metodo ebullioscopico. Mentre la conducibilità diceva trattarsi di soluzioni fortemente dissociate, gli innalzamenti dei punti di ebullizione davano numeri normali indizio che la sostanza non sarebbe affatto dissociata. Nel detto mio lavoro mostrai anche le ragioni per cui i due valori non erano sempre confrontabili fra loro aggiungendo: " Mi sembra ben possibile che " in certi determinati casi soltanto una parte delle molecole subisca la dissociazione elettrolitica anche per diluizioni infinitamente " grandi e che l' equilibrio si stabilisca tra un certo numero di " molecole dissociate, ossia tra i loro joni, e un certo numero di " molecole non dissociate e forse anche di molecole più complesse. " Si spiegherebbero così le divergenze tra i valori di i dedotti con " i metodi crioscopici ed ebullioscopici e quelli dedotti dalla conducibilità e inoltre le forti differenze tra i valori di $\mu\infty$ per i " diversi solventi. In questo senso aveva pubblicato un lavoro anche M. Wildermann [1] ".

Accennando poi alle difficoltà che si opponevano al controllo de valore della dissociazione coi due metodi, mostrai come la temperatura diversa e la diversa concentrazione alla quale si era costretti di fare le due determinazioni era un grave ostacolo al loro confronto.

Nel recente lavoro di A. Kerler già più volte citato, l'autore si è proposto il confronto fra le conducibilità, tanto a 25^0 quanto a temperatura prossima al punto di ebullizione del solvente, e gli innalzamenti dei punti di ebullizione di dette soluzioni. L' autore però, dal punto di vista del confronto della grandezza della dis-

[1] Berichte XXII, 1773 e XXIII, 2881.

sociazione; non arrivò a nessuna conclusione mancandogli i valori limiti della conducibilità molecolare.

Il calcolo per alcune soluzioni ora io lo posso fare, ma solo alla temperatura di 25° perchè a quella ho determinato i valori di $\mu\infty$: però dai lavori di Völlmer e di Jahn (¹) si arriverebbe alla conclusione che la maggior conducibilità che si osserva nelle soluzioni con lo aumentare della temperatura è dovuta piuttosto a una maggio velocità degli joni anzichè ad una maggiore dissociazione della sostanza, cosicchè sarebbero paragonabili i valori della dissociazione avuti a 25° per mezzo della conducibilità elettrica con quelli avuti dall'innalzamento del punto di ebullizione verso i 65°.

Tolgo dunque dal lavoro di A. Kerler i numeri che riguardano le conducibilità per soluzioni concentrate e gli innalzamenti dei punti di ebullizioni di soluzione di pochissima concentrazione.

Calcolerò il valore di i con lo stesso metodo adottato da Arrhenius per le soluzioni acquose.

L' innalzamento molecolare teorico dell' alcool metilico è stato trovato da A. Kerler 8,72 con l' acetanilide; però questo valore è un po' troppo basso e tanto nel mio precedente lavoro come nel lavoro di Parizeck e di Sule (²) si adottò il valore 9,2: questo valore è stato anche recentemente confermato da R. Salvadori in un lavoro eseguito in questo Istituto e ora in corso di pubblicazione, sopra gli innalzamenti dei punti di ebullizione di varie soluzioni metiliche.

Chiamerò i il valore dedotto per l' innalzamento del punto di ebullizione che si ha con la formula $\frac{t}{9,2} = i$ dove t è l' innalzamento molecolare trovato.

Chiamerò poi i_α quello dedotto con la nota formola

$$i_\alpha = 1 + (k-1)\alpha$$

dove $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu\infty}$ e k è il numero degli joni. Ho adottato il simbolo α invece di m usato precedentemente per attenermi alle stesse notazioni di Arrhenius.

Per passare dalle concentrazioni riferite al volume a quelle ri-

(¹) Zeitschr. für physik. Chem. vol. XVI, pag. 72.

(²) Berl. Berichte 26, pag. 1410 anno 1893.

ferite al peso della soluzione ho calcolato che il peso specifico dell' alcool metilico fosse 0,796. Oltre alle esperienze di Kerler, che hanno tutto un andamento contrario ad ogni previsione, perchè danno pesi molecolari più piccoli con l'aumentare della concentrazione, ho riportato alcune esperienze ebullioscopiche eseguite con soluzioni metiliche di LiCl da R. Salvadori.

ClLi.

Sperimentatori	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	Innalzamento molecolare	i_t	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	v numero di litri in cui si ha il p. m.	i_α	Sperimentatori
Salvadori	0,546	16,87	1,818	0,0417	128	1,827	Carrara
»	1,056	15,87	1,723	0,0834	64	1,771	»
»	1,656	14,19	1,621	0,1668	32	1,702	»
»	3,406	12,50	1,544	0,3837	16	1,621	»
»	4,350	13,61	1,594	0,616	8,676	1,654	A. Kerler
»	5,96	15,86	1,414	3,10	1,7352	1,338	»
A. Kerler	1,488	11,25	1,222	9,24	0,5784	0,143	»
»	2,505	11,72	1,274				
»	3,727	12,6	1,871				
»	8,634	16,7	1,815				

BrNa.

Sperimentatori	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	Innalzamento molecolare	i_t	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	v numero di litri in cui si ha il p. m.	i_α	Sperimentatori
Kerler	1,1304	12,76	1,387	0,440	32	1,741	Carrara
»	2,1981	13,35	1,451	1,222	10,5822	1,591	Kerler
»	3,831	14,40	1,565	3,668	8,5274	1,460	»
»	5,4786	14,66	1,593	5,502	2,3516	1,850	»

JK.

Sperimentatori	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	Innalzamento molecolare	i_t	Concentrazione gr. di sostanza in gr. 100 di solvente	v numero di litri in cui si ha il p. m.	i_α	Sperimentatori
Kerler	1,3636	9,81	1,066	1,327	15,84	1,701	Kerler
»	3,345	11,81	1,392	3,94	6,28	1,599	»
»	5,604	12,29	1,336	5,924	3,52	1,544	»
»	7,158	12,52	1,360				

Stando ai valori dati da Kerler si avrebbe un andamento nei valori di i_t tutto diverso da quello di i_α, mentre i primi stranamente aumentano con la concentrazione, i secondi diminuiscono come la teoria fa prevedere.

Si osserva però, che nelle esperienze fatte da Salvadori per l'alcool metilico la cosa va diversamente, perchè i valori i_t diminuiscono con l'aumentare della concentrazione. Abbiamo qualche caso anche in cui i valori di i_t e i_α, coincidono, come per esempio per la concentrazione di 3,10 e 3,72 nel cloruro di litio, però nell'amlamento generale il cloruro di litio e il bromuro di sodio si mostrano per un' egual diluizione più dissociati riferendosi al metodo ebullioscopico che non a quella della conducibilità elettrica, mentre per l'joduro potassico avviene il contrario. Questo si potrebbe dedurre accettando i risultati ebullioscopici di Kerler.

Se poi dal confronto dei valori i passiamo a considerare l' andamento e la grandezza della dissociazione nell'alcool metilico per le sostanze studiate, vediamo che i valori di m sono molto elevati tanto per i sali, come per gli idrati e gli alcoolati, quanto per gli acidi. Fanno solo eccezione a questo andamento l' acido tricloroacetico e probabilmente (perchè non si è potuto calcolare il valore di μ_∞) l'ammoniaca e le ammine; ma l'eccezione vera è per l'acido tricloroacetico il quale in soluzione acquosa è fortemente dissociato, mentre l'ammoniaca e le ammine lo sono pochissimo. Perciò, per quanto riguarda il potere elettroliticamente dissociante dal solvente l' alcool metilico resta, salvo l' accezione accennata, uno di quelli che possiede questa facoltà in grado più elevato.

Per dare un'idea dell'andamento della dissociazione, esporrò qui le differenze tra μ_{1024} e μ_{32} le quali esprimono esattamente l'incremento dato alla dissociazione dall'aumentare della diluizione mettendole a confronto con quelle che si hanno in soluzione acquosa.

$\mu_{1024} - \mu_{32}$

Sostanze	Aloool metilico	Acqua
ClLi . . .	18,58	11,5
ClK . . .	22,46	12,6
BrK . . .	19,72	12,6
JK. . . .	18,85	12,2
ClNa . . .	20,01	11,9
BrNa . . .	19,62	12,0
JNa . . .	15,78	15,7
$ClNH_4$ . .	24,78	11,6
$BrNH_4$ . .	22,32	—
JNH_4 . . .	20,57	—
$FlNH_4$ . .	31,07	—
$ClN(C_2H_5)_4$.	20,77	—
$BrN(C_2H_5)_4$.	20,01	11,3
$JN(C_2H_5)_4$.	34,1	—
$JN(CH_3)_4$. .	39,0	—
$ClS(CH_3)_3$.	27,6	—
$BrS(CH_3)_3$.	28,9	—
$JS(CH_3)_3$. .	36,65	—
CH_3COONa .	20,92	10,5
CCl_3COONa.	18,96	9,6

L'incremento maggiore che la diluizione porta alle soluzioni metiliche potrebbe essere indizio che alla diluizione di 1024 siamo più lontani dal limite che in soluzione acquosa.

È poi importante osservare che i sali sodici e potassici si comportano in modo perfettamente parallelo.

I sali sodici poi, i quali in soluzione acquosa sono fra tutti i più dissociati per un'egual diluizione, si comportano nello stesso modo anche nell'alcool metilico.

Da ciò un'analogia di più fra le soluzioni acquose e le soluzioni metiliche che giustifica l'estensione a queste ultime dei metodi usati per quelle nel dedurre i valori di $\mu\infty$.

La legge della diluizione espressa dalla formola di Ostwald o dalle formole modificate di Rudolphi e di van't Hoff in generale si può dire che si verifica qualche volta esattamente e qualche altra solo con una certa approssimazione.

Però, mentre la formola di Rudolphi si applica bene alle sostanze fortemente dissociate in soluzione acquosa, e appunto per questo venne sostituita alla formola di Ostwald; in soluzione metilica, invece non si applica egualmente bene e in molti casi la formola di Ostwald è quella che ancora meglio delle altre esprime l'andamento delle conducibilità molecolari.

Se volessi istituire un confronto fra l'applicabilità delle formole di Rudolphi e di Ostwald, colle quali più che su quella di van't Hoff ho eseguito i calcoli, potrei concludere in linea generale che il valore di k della formola Ostwald sembra rimanere per le soluzioni metiliche più costante col variare della diluizioni negli acidi e nelle basi (idrati, alcoolati); mentre per i sali pare che si applichi meglio la formola di Rudolphi. Abbiamo, è vero, qualche sale come il cloruro sodico, il bromuro sodico, l'acetato sodico dove la formola di Ostwald risponde per lo meno altrettanto bene quanto quella di Rudolphi, ma in generale credo che si possa ammettere quanto sopra ho detto.

Influenza dell'acqua sulla conducibilità delle soluzioni in alcool metilico.

Sull'influenza che può avere l'acqua sulla conducibilità elettrolitica abbiamo visto esservi dei fatti di un certo interesse i quali possono dare la spiegazione di alcune anomalie, altrimenti inesplicabili.

Prima di ogni altra cosa però bisogna fare una distinzione tra l'acqua che può essere nel solvente in quantità forte relativamente, cosicchè influisce modificando sensibilmente le proprietà chimiche e le costanti del solvente stesso, e le piccolissime quantità d'acqua che, pur non alterando sensibilmente queste costanti e queste proprietà, hanno sui risultati un'influenza molto forte.

Nel primo caso si deve considerare l'azione dissociante non più di un solvente, ma di un miscuglio di solventi, e nel secondo invece una vera soluzione di acqua e di un elettrolito nell'alcool metilico. Sopra la conducibilità di un elettrolito in un miscuglio di solventi ci sono lavori di Arrhenius, Stephan, Lenz, considerazioni di Maxwell, i quali proposero varie formole per calcolare a priori la conducilità degli elettroliti. Queste formolo in qualche caso rispondono bene, in qualche altro no.

R. S. Holland (1) nel caso speciale delle soluzioni metilalcooliche fece degli studi sopra i nitrati di sodio, potassio, litio, calcio aggiungendo all'alcool dal 5 al 20 $^0/_0$ di non elettrolite (benzolo, xilolo, ecc.) : applicando le diverse formole trovò che quella di Arrhenius per soluzioni che non contengono più del 10 $^0/_0$ di non elettrolito è quasi completamente esatta e conclude che sulla conducibilità di una soluzione metilalcoolica per aggiunta di un non elettrolito influisce la natura del non elettrolito e il grado di diluizione e che non venne trovata una relazione tra la conducibilità elettrica e l'attrito interno.

Naturalmente di questa questione è inutile di parlarne, perchè in nessuno dei casi da me studiati si può essere verificato questo fatto.

Invece, quando le tracce d'acqua si trovano nella soluzione con l'elettrolito essa può considerarsi come la soluzione di un miscuglio di elettroliti. Può sembrare strano di considerare l'acqua come un elettrolite, ma dopo i lavori di Ostwald e di Kohlrausch si deve ritenerla tale, infatti l'acqua ha una conducibilità piccolissima sì ma indiscutibile e sua propria. Kohlrausch e Heydweiller (2) ottennero l'acqua più pura che si abbia mai avuta, la quale aveva a 18^0 e in unità di mercurio una conducibilità di $0{,}004.10^{-10}$; questa conducibilità si attribuisce ad una dissociazione elettrolitica dell'acqua in H e OH.

In seguito poi a considerazioni provenienti dalle variazioni della conducibilità con la temperatura gli accennati autori applicando le formolo della dissociazione del van't Hoff poterono determinare la velocità dell'H e del OH a varie temperature concludendo in fine

(1) Wied. Ann. **50**, pag. 261, anno 1893.
(2) Wied. Ann. **53**, 209.

che a 18° esistono in un metro cubo di acqua mmg. 0,08 di idrogeno dissociato, a 0° solo mmg. 0,036, a 50° mmg. 0,24 e a 100° mmg. 0,85. In altri termini essi calcolarono che una soluzione di acqua sarebbe a 18° 300 volte più diluita che una soluzione satura di solfato di bario, cioè per avere i suoi joni in grammi equivalenti occorrono all' incirca nn milione di litri (1). Per altra via Ostwald era arrivato a conclusioni analoghe, anzi la naturale dissociazione dell'acqua spiega moltissimi fatti della chimica analitica altrimenti inesplicabili (2).

Se l' acqua è dissociata in soluzione acquosa cioè appunto nel solvente che meno d' ogni altro dovrebbe facilitare questa dissezione, non è improbabile che questa dissociazione non solo esista, ma sia anzi più forte in un solvente che è fra i più dissocianti e per il quale non esiste la stessa ragione di identità di composizione che per l'acqua.

Por quanto non esistano determinazioni dirette di conducibilità di soluzioni di acqua nell'alcool metilico, tutti coloro che si sono occupati della purificazione di quest'alcool hanno osservato l'enorme difficoltà di fargli diminuire la conducibilità oltre un certo limite; io poi ho constatato spesso un aumento nella conducibilità dell' alcool appena distillato e dopo che per assorbimento o per aggiunta diretta conteneva tracce d' acqua.

Hollaml (3) osservò che nella purificazione e nella deacquificazione dell'alcool metilico alle volte si aveva una conducibilità di $1,55.10^{-10}$, altre di $0,95.10^{-10}$ e che anche stando in bottiglie chiuse aumentava considerevolmente la sua conducibilità, tanto che dovette distillarne ogni volta solo la porzione che gli occorreva per l'esperienza.

Völlmer (4), dopo aver richiamato il lavoro di Holland e aver mostrato le difficoltà nella purificazione dell' alcool metilico, ebbe una media di valori il più piccolo dei quali era $0,88.10^{-10}$; ma la media però era $1,22.10^{-10}$: soggiunge che, mentre per l'alcool etilico la conducibilità era inferiore a quella dell'acqua trovata da Kohl-

(1) W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, pag. 63. anno 1894.

(2) Ostwald, loco citato.

(3) Wied. Annalen **50**, pag. 263, anno 1893.

(4) Loco citato.

rausch, per l'alcool metilico, questo valore non si è in nessun modo potuto raggiungere.

Io poi ho trovato che per un certo alcool da una conducibilità di $0,0008.10^{-7}$ si saliva a $0,0015.10^{-7}$, semplicemente tenendolo esposto all'aria per poco tempo e che un alcool al 99,9 $^{0}/_{0}$ aveva una conducibilità di $0,002.10^{-7}$.

Naturalmente da questo non si può ancora dedurre che tale aumento di conducibilità sia dovuto solo all'acqua assorbita e dissociata, perchè altre cause possono aver influito, come le tracce di anidride carbonica, la solubilità del vetro e anche la dissociazione stessa dell'alcool metilico, il quale potrebbe essere dissociato al pari dell'acqua. Però mi par probabile che l'acqua abbia un importante coefficiente in questi fatti, se pure non ne è l'unica causa.

Io non ho potuto estendere in questo senso il lavoro e fare un accurato studio dell'influenza dell'acqua sulla conducibilità dell'alcool metilico assoluto, perchè le cure minuziose chè una simile ricerca esige mi avrebbero portato troppo lontano; però mi riprometto di fare al più presto esperienze in proposito.

Malgrado però la mancanza di misure esatte non mi pare che vi possa esser dubbio dopo quanto ho esposto che la conducibilità dell'alcool metilico viene aumentato per la presenza di acqua.

Se si collega questo fatto con quello che l' influenza delle piccolissime tracce di acqua sulla conducibilità degli elettroliti sciolti in alcool metilico è massima per le soluzioni degli acidi, come il cloridrico, ed è minima pei sali, si può avere una spiegazione di questo comportamento.

Ricorderò a questo proposito che mentre per le soluzioni di acido cloridrico l'aggiunta di 0,1 $^{0}/_{0}$ di acqua al solvente faceva variare la conducibilità molecolare di circa 8 unità coll'aggiunta di 0,5 $^{0}/_{0}$ di acqua a una soluzione di bromuro di potassio a $v=32$ la conducibilità non si alterava quasi affatto.

Quantunque non sieno state fatte misure dirette in causa della difficoltà di escludere completamente le ultime tracce di anidride carbonica, pure è probabile che anche gli idrati subiscano analoghe diminuzioni.

Sarebbero dunque gli elettroliti aventi un jone comune con l'acqua *H* o *OH* quelli sui quali maggiormente influirebbe la presenza di piccolo tracce di questa.

Ora la spiegazione più semplice sarebbe di far risalire la causa della diminuzione al fatto generale che la dissociazione di un acido o di una base viene diminuita in presenza del suo sale neutro. Questo fatto è praticamente più apprezzabile negli acidi di media forza o deboli, tanto che Ostwald ([1]) pone addirittura la regola: " che un acido di media forza o debole agisce molto più debol- " mente, per ugual concentrazione e acidità in presenza dei suoi " sali neutri che puro ".

Qui il caso sarebbe perfettamente analogo; l'acido cloridrico nell'alcool metilico è un acido paragonabile a quelli di media forza nelle soluzioni acquose, l'acqua si può considerare il suo sale neutro che se non è quasi completamente dissociato come potrebbe essere un sale in soluzione acquosa lo è più che non lo sia nell'acqua e sufficientemente per influenzare sensibilmente la dissociazione dell'acido cloridrico e per conseguenza la sua conducibilità.

Conclusioni.

1° L'alcool metilico è, per la maggior parte degli elettroliti, un solvente quasi altrettanto dissociante quanto l'acqua.

2° Il comportamento nelle variazioni delle conducibilità molecolari delle soluzioni in alcool metilico è perfettamente paragonabile a quello relativo alle soluzioni acquose: percio parrebbe che si fosse autorizzati ad estendere a queste i metodi di calcolo pei valori limiti e perciò per le velocità di migrazione degli joni usati per le soluzioni acquose.

3° Non esiste un rapporto costante tra la conducibilità degli elettroliti in soluzione nell'alcool metilico e in soluzione acquosa. In generale i valori limiti sono più piccoli di quelli che si ricavano dalle soluzioni acquose, però vi sono dei casi in cui questi valori sono uguali e maggiori. Resta così confermato il fatto, per la prima volta da me osservato e descritto nella mia precedente Memoria, che vi sono sostanze che a parità di diluizione conducono egualmente e meglio in soluzione in alcool metilico che in soluzione acquosa.

Difficilmente le anomalie si possono spiegare ammettendo spe-

([1]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, pag. 61.

ciali decomposizioni della sostanza disciolta o reazioni tra questa ed il solvente.

4° Se i valori limiti sono esatti bisogna ammettere che diversa deve essere la velocità di migrazione di uno stesso jone in uno stesso solvente a seconda del sale del quale fa parte, e ciò per le ragioni ampiamente esposte a suo luogo. Ove non si voglia ammettere questo bisogna ammettere che, anche quando c' è tendenza al limite e anche quando il valore limite si raggiunge sperimentalmente, esso non corrisponde alla completa dissociazione della sostanza, ma ad altri equilibri speciali.

5° Gli acidi e le basi, che dànno direttamente il valore limite, sono pure le sostanze che hanno la minima conducibilità rispetto a quella che posseggono in soluzione acquosa, quindi è a preferenza per queste sostanze che si potrebbe elevare quel dubbio sulla loro completa dissociazione: causa ne potrebbe essere o la dissociazione del solvente o quella di piccolissime quantità di acqua, tanto più che sono appunto tali sostanze quelle che hanno la conducibilità influenzata fortemente da queste tracce di acqua, forse perchè l'acqua è allo stato di dissociazione elettrolitica nell' alcool metilico e agisce per gli joni che ha a comune colla sostanza disciolta.

6° La grandezza della dissociazione misurata con il metodo ebullioscopico non è coincidente con quella misurata con la conducibilità elettrica per la stessa sostanza e per una concentrazione uguale o molto prossima.

7° La legge della diluizione per le soluzioni in alcool metilico in generale sembra verificarsi, e delle formole adottate sembra che quella di Ostwald risponda meglio per gli acidi e le basi e quella di Rudolphi risponda meglio per i sali.

8° L' ordine di grandezza delle conducibilità per i vari elettroliti non è lo stesso per le soluzioni metiliche e per le acquose. Questo fatto sembrerebbe escludere che si possa far dipendere da una o più costanti fisiche il potere dissociante di un solvente in modo di poter prevedere a priori la conducibilità di un elettrolite sciolto in esso, a meno che non si possano volta per volta invocare delle cause perturbatrici tali da modificare la dissociazione elettrolitica che il solvente tenderebbe a produrre.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Settembre 1895.

Metodo generale di preparazione delle α-bialchilidantoine;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 16 dicembre 1895*).

Le amidi, provenienti dalla cianacetamide $CN . CH_2 . CONH_2$ per sostituzione dei due atomi di idrogeno metilenici con radicali alcoolici, si comportano in modo speciale quando vengono trattate con bromo in presenza di idrato sodico, o potassico.

L' ipobromito agisce in due modi, da idratante cioè e da ossidante; da idratante poichè trasforma il gruppo cianogeno in quello delle amidi, ed in ciò la sua azione è analoga a quella del perossido di idrogeno in alcuni nitrili [1]; da ossidante poichè toglie due atomi di idrogeno al gruppo amidico formatosi, o a quello preesistente nella molecola, dando origine secondo la nota trasposizione molecolare osservata pel primo da Hofmann, al gruppo isocianico —NCO.

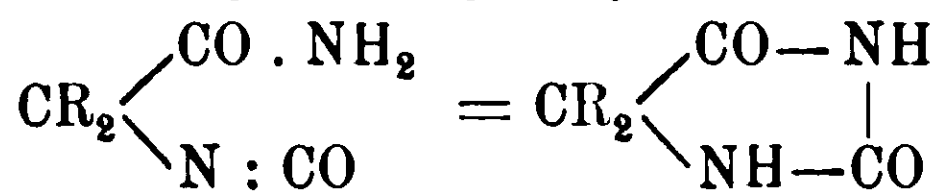
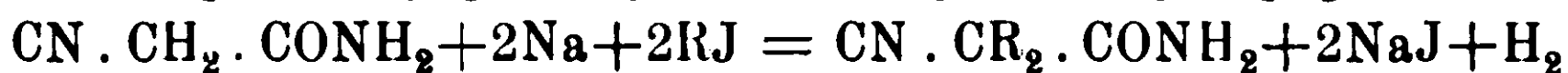
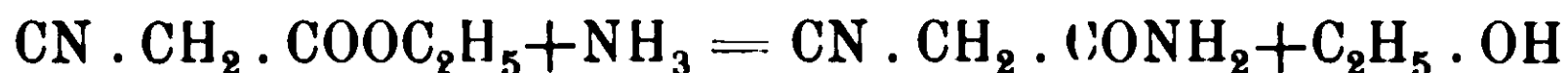
La reazione non si arresta però a questo punto, poichè i due gruppi amidico ed isocianico reagiscono l' uno sull' altro e danno origine ad una catena chiusa, quella cioè della idantoina. Ora perchè la cianacetamide si prepara colla massima facilità per azione della ammoniaca acquosa sull' etere cianacetico ed in essa, da quanto ho potuto constatare, gli atomi di idrogeno del metilene, come negli eteri malonico, cianacetico, acetacetico etc. vengono facilmente sostituiti dal sodio e quindi dai radicali alcoolici, la serie di reazioni sopra indicate offre un metodo comodo e generale di passaggio dall'etere cianacetico a idantoine sostituite.

Qualora si indichi con R un radicale alcoolico qualsiasi, le successive trasformazioni si possono rappresentare mediante le seguenti equazioni :

$$CN . CH_2 . COOC_2H_5 + NH_3 = CN . CH_2 . CONH_2 + C_2H_5 . OH$$

$$CN . CH_2 . CONH_2 + 2Na + 2RJ = CN . CR_2 . CONH_2 + 2NaJ + H_2$$

$$CN . CR_2 . CONH_2 + Br_2 + 2KOH = CONH_2 . CR_2 . NCO + 2KBr + H_2O$$

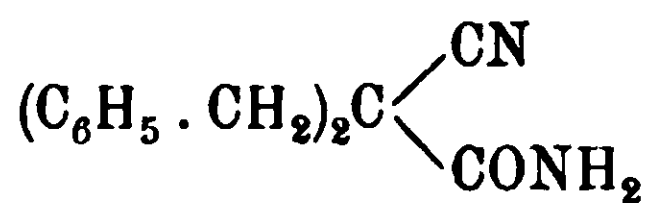
$$CR_2\left\langle\begin{matrix} CO . NH_2 \\ N : CO \end{matrix}\right. = CR_2\left\langle\begin{matrix} CO - NH \\ | \\ NH - CO \end{matrix}\right.$$

(1) Radziszeeosky, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII.—Deinert, Journ. f. prak. Chem. 52, 431.

Per analogia si dovrebbe giungere alla idantoina trattando coll'ipobromito la cianacetamide; come del resto si può però prevedere, ponendo mente alle proprietà del gruppo CH_2 in essa e nei composti analoghi, non vi si riesce, perchè l'ipobromito agisce sul metilene spezzando la molecola. Se poi la introduzione di un solo radicale alcoolico basta a proteggere il CH_2, in modo da permettere la reazione sopra accennata, e da condurre per altra via alle α-monoalchilidantoine già preparate da Pinner e dai suoi collaboratori ([1]), non ho ancora provato.

Come risulta dalla parte sperimentale, il rendimento, se non è ottimo in tutti i casi, è però sempre tale che la reazione costituisce un buon metodo di preparazione di questa classe di corpi, tra i quali è conosciuta sinora soltanto la bimetilidantoina, descritta da Urech ([2]) sotto il nome di acetonilurea, ed ottenuta con un metodo affatto diverso, per addizione cioè di acido cianidrico e cianico coll'acetone. È poi rimarchevole che per lo più il rendimento è tanto migliore, quanto più energicamente l'ipobromito agisce sull'amide.

In quanto alla nomenclatura, ho adottata la più comune e più semplice, che consiste nel distinguere colla lettera α il metilene della idantoina, mentre i due atomi di azoto vengono contrassegnati con β e γ.

Dibenzilcianacetamide

$$(C_6H_5 . CH_2)_2C\begin{cases} CN \\ CONH_2 \end{cases}$$

La cianacetamide necessaria alle mie esperienze fu preparata per azione dell'ammoniaca sull'etere cianacetico. L'etere si discioglie facilmente nel proprio peso d'ammoniaca acquosa concentrata, il miscuglio si riscalda spontaneamente, ingiallisce e si rapprende per raffreddamento in una massa di cristalli incolori di cianacetamide. Dalle acque madri svaporate a bagno maria, o meglio a temperatura ordinaria, si deposita una nuova quantintà del prodotto, co-

([1]) Ber. d. d. chem. Ges. XX, 2351; XXI, 2320; XXII, 685.
([2]) Liebig's Ann. 164, 264.

lorato più in giallo, ma che si purifica facilmente per cristallizzazione dall'alcool. Si ottiene così un rendimento dell'80 %. Rimane da ultimo una sostanza igroscopica costituita probabilmente in massima parte dal sale di ammonio dell'acido cianacetico.

Per preparare il derivato dibenzilico della cianacetamide si opera nel modo seguente. Grammi 10 dell'amide si disciolgono a caldo in gr. 150 circa di alcool assoluto, al liquido (non si deve lasciar raffreddare completamente, poichè altrimenti l'amide poco solubile si separa) si aggiunge una soluzione di gr. 5,5 di sodio (2 atomi gr. 50 circa di alcool, e si raffredda immediatamente. Il contenuto del pallone si rapprende allora in una poltiglia cristallina del composto sodico dell'amide; quando però si aggiunge il cloruro di benzile (30 gr. cioè 2 molecole) la temperatura si inualza notevolmente ed il composto scompare per dar luogo ad un precipitato di cloruro di sodio.

Per completare la reazione è necessario lasciare il miscuglio a temperatura ordinaria per un giorno, o riscaldare per un'ora circa a bagno maria a ricadere [1]; si scaccia quindi la maggior parte dell'alcool e si aggiunge acqua che discioglie il cloruro di sodio e precipita la dibenzilcianacetamide. Il prodotto che, dopo lavato con acqua e spremuto tra carta per allontanare un po' di etere benziletilico che lo inquina, pesa gr. 26 (teoria gr. 31) si cristallizza dall'alcool.

In una operazione nella quale per una molecola di cianacetamide impiegai un solo atomo di sodio ed una sola molecola di cloruro di benzile, invece della monobenzilcianacetamide che si sarebbe dovuta formare, ottenni di nuovo il derivato dibenzilico.

L'analisi mi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2850 di sostanza si formarono gr. 0,1582 di acqua e gr. 0,8037 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2412 di sostanza si svilupparono cmc. 23 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 740,5 mm.

[1] Come criterio di operazione finita non si può assumere la scomparsa della reazione alcalina, perchè per azioni secondarie si forma sempre una piccola quantità di ammoniaca che rende il liquido alcalino.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}N_2O$
C	76,91	77,27
H	6,17	6,06
N	10,58	10,61
O	6,34	6,06

La dibenzilcianacetamide è una sostanza incolora, fondente a 165°, insolubile nell'acqua a freddo, pochissimo a caldo; si discioglie abbastanza facilmente nell'alcool bollente dal quale si separa in cristalli, talora allungati, talora lamellari. Dalle soluzioni alcooliche, per evaporazione spontanea, si ottengono dei grossi cristalli trasparenti che il prof. La Valle ebbe la cortesia di esaminare, e che gli fornirono i dati che qui trascrivo.

Sistema cristallino: trimetrico.

Costanti cristallografiche

$$a : b : c = 0,2880 : 1 : 0,30674$$

Forme osservate $\{010\}$, $\{111\}$.

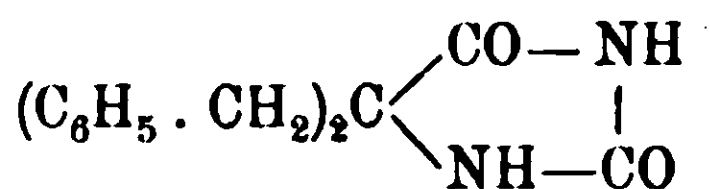
Angoli	misurati	calcolati
$111 : 1\bar{1}1$	28°	*
$111 : \bar{1}11$	68°,50′	*
$111 : 1\bar{1}\bar{1}$	75,46	75°,52′30″

I cristalli si presentano tabulari secondo $\{010\}$.

La dibenzilcianacetamide riscaldata in tubo da saggio bolle ad elevata temperatura decomponendosi parzialmente, fusa con sostanze disidratanti, come anidride fosforica, perde una molecola di acqua trasformandosi nel nitrile dell'acido dibenzilmalonico [1]. Per ebollizione con potassa acquosa, nella quale è insolubile, non si decompone sensibilmente.

[1] La descrizione di questo, di composti analoghi e dei loro derivati formerà l'oggetto di una prossima nota.

α-Dibenzilidantoina

$$(C_6H_5 \, . \, CH_2)_2C\begin{cases} CO-NH \\ \quad\; | \\ NH-CO \end{cases}$$

Se alla dibenzilcianacetamide finamente polverizzata si aggiunge una soluzione di bromo in un eccesso considevole di idrato sodico, o potassico, al 10 $^0/_0$ (per una molecola dell'amide una di bromo) e si riscalda quindi a bagno maria, la amide si discioglie quasi tutta; a completare la reazione è però necessario prolungare il riscaldamento per alcune ore, o lasciare il liquido a temperatura ordinaria sino all'indomani.

Senza filtrare si aggiunge una quantità sufficiente di acido solforico, e si acidifica quindi con acido cloridrico che determina la separazione di un abbondante precipitato bianco; l'acido solforico ha lo scopo di eliminare un po' di bromo che si pone in libertà durante l'acidificazione. Il precipitato è nella maggior parte dei casi costituito da un miscuglio della idantoina formatasi in virtù della equazione generale scritta più sopra, e dell'amido inalterata; senza separarlo si rende di nuovo alcalino il liquido con soda, la quale ridiscioglie quella, mentre lascia questa intatta. Se queste operazioni si fanno appena avvenuta la soluzione dell'amido nell'ipobromito, si nota che la soda non ridiscioglie quasi più nulla e che si riottiene pressochè tutta l'amide inalterata; ne viene che lo sciogliersi primitivo dell'amide non è dovuto al formarsi della dibenzilidantoina, ma probabilmente ad una combinazione poco stabile coli' ipobromito, che si decompone subito per opera degli acidi, mentre in seno al liquido alcalino si trasforma lentamente nella idantoina sostituita.

Anche se si procura di porsi sempre nelle medesime condizioni la quantità di amide si trasforma, varia a seconda dei casi, siccome però non risultano prodotti secondarii in quantità apprezzabile e la amide inalterata si può risottoporre all' azione dell' ipobromito, si arriva alla fine ad un rendimento superiore all' 85 $^0/_0$ del teorico. Ad esempio da 10 grammi di amide sono riuscito ad ottenere gr. 8,5 di dibenzilidantoina (teoria gr. 10,6) e gr. 0,8 di composto inalterato.

Il liquido reso alcalino, come fu detto sopra, e filtrato per se-

pararne la dibenzilcianacetamide inalterata, si acidifica di nuovo ed il precipitato si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool:

L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,3178 di sostanza si ottennero gr. 0,1689 di acqua e gr. 0,8432 di anidride carbonica.

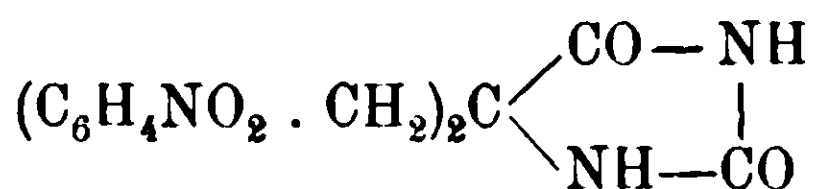
Da gr. 0,3042 di sostanza si svilupparono cmc. 27,1 d'azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 732 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}N_2O_2$
C	72,36	72,86
H	5,01	5,71
N	9,98	10
O	11,75	11,43

L'α-dibenzilidantoina è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo, più nel caldo e se ne separa per raffreddamento in laminette incolore risplendenti; fonde a 208-209°. Si discioglie negli idrati alcalini, non nei carbonati; la soluzione potassica si rapprende per concentrazione in una massa gelatinosa molto solubile nell'acqua e nell'alcool, poco in un eccesso di potassa acquosa concentrata. Una ebollizione di alcuni minuti con idrato potassico sciolto in acqua, od in alcool, non la altera sensibilmente; non ho esperimentato l'effetto di una prolungata ebollizione.

α-Binitrodibenzilidantoina

$$(C_6H_4NO_2 \, . \, CH_2)_2C\left\langle\begin{array}{l} CO - NH \\ \quad\quad\;\; | \\ NH - CO \end{array}\right.$$

L'α-dibenzilidantoina è una sostanza molto resistente all'azione degli ossidanti; l'acido nitrico (densità 1,51) la discioglie colorandosi in rosso e riscaldandosi notevolmente; se il liquido si fa bollire si decolora, senza che avvenga ossidazione, e se lo si versa quindi in acqua si separa una sostanza solida, giallastra, che si può cristallizzare dall'alcool, e, come risulta dalla seguente determinazione di azoto, non è altro che un'α-binitrodibenzilidantoina.

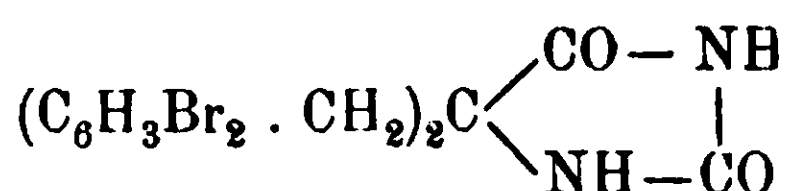
Da gr. 0,2591 di sostanza si svolsero cmc. 34,5 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 744,5 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}N_4O_6$
N	15,11	15,14

L'α-binitrodibenzilidantoina non si discioglie nell' acqua, cristallizza dall'alcool, nel quale è poco solubile, in laminette di un color giallo paglierino, che fondono verso 285° decomponendosi. È probabile che i gruppi NO_2 occupino la posizione para rispetto al metilene; non notai la formazione di isomeri, non prevedibile d'altronde, viste le condizioni nelle quali la nitrazione avvenne.

α-Tetrabromodibenzilidantoina

$$(C_6H_3Br_2 \, . \, CH_2)_2C \begin{matrix} \diagup CO - NH \\ \qquad\quad | \\ \diagdown NH - CO \end{matrix}$$

L' α-dibenzilidantoina si scioglie nel bromo senza sviluppo di calore, avviene invece un innalzamento di temperatura, accompagnato da svolgimento di acido bromidrico, se si aggiunge qualche cristallo di jodio. Se dopo qualche tempo si aggiunge una soluzione acquosa di acido solforoso, o di un bisolfito, sino a scoloramento completo, rimane una sostanza solida, bianca, che si lava con acqua e si cristallizza dall' alcool, e che giusta i risultati dell' analisi è un tetrabromoderivato.

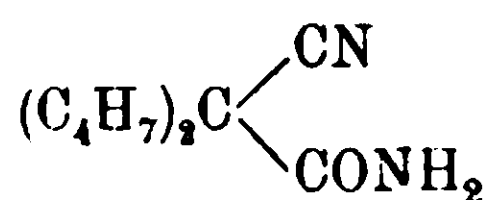
Gr. 0,2757 contengono gr. 0,1473 di bromo determinato col metodo di Vohlard.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{12}N_2O_2Br_4$
Br	53,43	53,69

L'α-tetrabromodibenzilidantoina è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, dal quale si separa per raffreddamento in minutissime lamine cristalline che finiscono di fondere verso i 285°, ma si rammolliscono molto prima. Tale comportamento alla fusione si può spiegare, malgrado la omogeneità dell'apparenza, coll' ipotesi di un miscuglio di isomeri. La sostanza si discioglie facilmente negli idrati alcalini.

Bipropilcianacetamide

$$(C_4H_7)_2C\begin{matrix}\nearrow CN \\ \searrow CONH_2\end{matrix}$$

Nel preparare la bipropilcianacetamide trovai che si ha un rendimento migliore introducendo i due radicali alcoolici in due operazioni distinte, invece che in una sola, come nel caso del derivato dibenzilico. Perciò ad una soluzione di gr. 8,4 di cianacetamide in 130 gr. circa di alcool assoluto aggiunsi gr. 2,3 di sodio, disciolto pure nell'alcool, e gr. 12,3 di bromuro di propile. Riscaldai a bagno maria a ricadere sino a scomparsa del precipitato, aggiunsi altrettanto sodio e bromuro alcoolico, feci ricadere per un'altra mezz'ora, scacciai la maggior parte dell'alcool ed aggiunsi quindi dell'acqua che determinò la separazione della maggior parte della bipropilcianacetamide. Per concentrazione delle acque madri ne ottenni un'altra porzione, colorata però in giallo, in complesso gr. 9,5.

Il prodotto si può purificare facendolo cristallizzare dall' acqua, o meglio dall'alcool.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

Da gr. 0,2534 di sostanza risultarono gr. 0,2181 d'acqua e gr. 0,5980 di anidride carbonica.

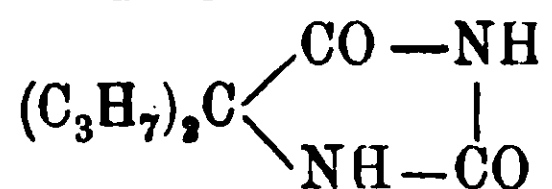
Da gr. 0,2925 di sostanza si svolsero cmc. 42 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione ridotta a zero di 743,3 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{16}N_2O$
C	64,36	64,29
H	9,56	9,52
N	16,54	16,67
O	9,54	9,52

La bipropilcianacetamide si scioglie poco nell'acqua, meglio assai nell' alcool, è solubile anche nella benzina, mentre non lo è nell'etere di petrolio. Dall'alcool si separa per raffreddamento in cristalli bianchi a contorno irregolare, fondenti a 152–153°.

x-Bipropilidantoina

$$(C_3H_7)_2C\begin{cases} CO-NH \\ \quad\;\; | \\ NH-CO \end{cases}$$

In questo caso, e così pure in tutti gli altri sinora studiati nei quali i radicali alcoolici appartengono alla serie grassa, la trasformazione della amide nella idantoina corrispondente avviene, come fu già avvertito in principio della memoria, tanto meglio quanto più la reazione è violenta.

In base a qualche tentativo preliminare ed alla esperienza acquistata nella preparazione della bietilidantoina, che descriverò in seguito, aggiunsi a 4 grammi di bipropilcianacetamide contenuti in un ampio pallone, 8 grammi di bromo e quindi 50 grammi di soluzione acquosa al 25 $^0/_0$ di idrato potassico. Ottenni un liquido limpido, colorato in giallo, che riscaldai a fuoco diretto; raggiunta una certa temperatura esso improvvisamente si intorbidò, assumendo un aspetto lattiginoso dovuto al separarsi di minutissime goccioline di una sostanza oleosa, e divenne incoloro. Ad onta che avessi allontanata immediatamente la fiamma, il liquido entrò a questo punto in una violenta ebollizione della durata di pochi secondi, e la maggior parte della sostanza oleosa (che non ho esaminata, ma che contiene probabilmente bromo ed ha odore assai irritante) venne trasportata via dal vapor d'acqua. Raffreddato che fu il liquido, filtrai per filtro asciutto, allo scopo di allontanare poche goccioline dell' olio rimaste in sospensione, e previa aggiunta di acido solforoso, acidificai con acido cloridrico; si precipitò una sostanza bianca, completamente solubile negli idrati alcalini, che asciugai e cristallizzai dall'alcool; rendimento 2 grammi.

All'analisi diede i numeri richiesti dalla bipropilidantoina.

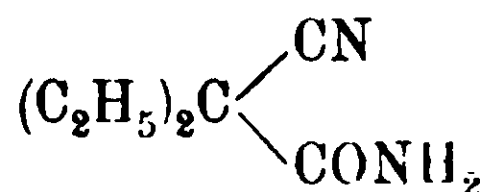
Da gr. 0,2626 di sostanza risultarono gr. 0,2025 di acqua e gr. 0,5624 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2477 di sostanza risultarono cmc. 32,5 di azoto alla temperatura di 15^0 ed alla pressione ridotta a zero di 754,3 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{16}N_2O_2$
C	58,41	58,70
H	8,57	8,69
N	15,33	15,22
O	17,69	17,39

L'α-bipropilidantoina è pochissimo solubile nell'acqua facilmente nell' alcool, dal quale si separa per raffreddamento in lamine cristalline incolore che fondono a 199°. Si discioglie bene negli idrati alcalini.

Bietilcianacetamide

La bietilcianacetamide si prepara come il derivato propilico, siccome però è più solubile nell'acqua è necessario, quando si precipita con acqua, non aggiungerne troppa e aspettare qualche tempo prima di filtrare, affinchè la separazione del composto avvenga completa; da gr. 8,4 di cianacetamide, gr. 4,6 di sodio e gr. 31,2 di joduro di etile ottenni circa gr. 10 di bietilcianacetamide.

L'analisi del prodotto cristallizzato dall'acqua condusse ai risultati seguenti :

Da gr. 0,2601 di sostanza si ottennero gr. 0,2026 di acqua e gr. 0,5723 di anidride carbonica.

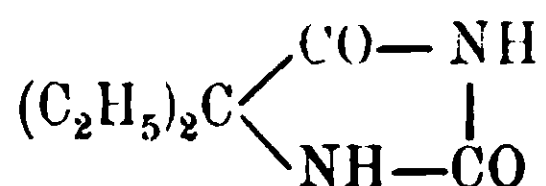
Da gr. 0,2021 di sostanza si ottennero cmc. 37,5 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 739,8 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}N_2O$
C	60,[illegible]1	60,00
H	8,65	8,57
N	19,94	20,00
O	11,40	11,43

La bietilcianacetamide è facilmente solubile , tanto nell' alcool, quanto nell'acqua; da quest'ultimo solvente si deposita per raffreddamento in cristalli incolori a contorno irregolare. Fonde a 121° e già a questa temperatura ha una tensione considevole di vapore.

α-Bietilidantoina

$$(C_2H_5)_2C\begin{cases}CO-NH\\ \quad\quad\ \ |\\ NH-CO\end{cases}$$

Nella preparazione dell'α-bietilidantoina si incontrano maggiori

difficoltà che in quella dei derivati benzolico e propilico, per la sua maggiore solubilità nell'acqua e perchè la riuscita dipende in grado elevato dalle condizioni nelle quali si opera. Se l'ipobromito si fa agire sulla bietilcianacetamide nella quantità teorica ed a freddo v'ha un rendimento talora nullo, talora assai scarso, e della sostanza primitiva una parte si riottiene inalterata, mentre un'altra va perduta; se si riscalda troppo a lungo, tutto si trasforma in prodotto di decomposizione avanzata. Anche la concentrazione della soluzione potassica e la quantità di bromo hanno influenza sull'andamento della reazione. Dopo molte prove, mi sono fermato alle seguenti proporzioni nei reattivi ed al modo di operare che qui descrivo.

A 2 grammi di bietilcianacetamide si aggiungono gr. 4,6 di bromo (quattro atomi, il doppio cioè della quantità teorica) e gr. 30 di potassa caustica al 25 $^0/_0$. Il liquido giallo e limpido che così si ottiene si riscalda a fuoco diretto, sino ad intorbidamento incipiente; a questo punto lo si allontana dalla fiamma, avviene una reazione violenta, accompagnata da una ebollizione tumultuosa, durante la quale il vapore trascina seco un liquido pesante, insolubile nell'acqua, di odore irritante che ricorda quello dell'acetone, e che non ho studiato perchè in quantità insufficiente. Cessata la reazione si raffredda e, se essa è andata bene, non si deve separare amide inalterata.

Si può riunire a questo punto il prodotto di più operazioni, si filtra se occorre, ed al filtrato si aggiunge acido solforoso e quindi acido cloridrico fino a reazione acida; se tutto è proceduto regolarmente e se il liquido non è soverchiamente diluito si precipita poco a poco una certa quantità di bietilidantoina. La si separa; il liquido, che contiene ancora disciolta una quantità notevole del prodotto, si neutralizza esattamente con soda, si svapora a bagno maria sino a secco, ed il residuo ben polverizzato si esaurisce con alcool, od etere bollente. Per evaporazione del solvente rimane una massa cristallina, che si tratta a caldo con poca soda per liberarla dalla bietilcianacetamide che potesse contenere; se qualche cosa rimane indisciolta si filtra, e del liquido alcalino si riprecipita la bietilidantoina mediante un acido. In tal modo da 9 grammi di amide ho potuto ottenere 4 grammi circa del prodotto desiderato.

La bietilidantoina purificata per cristallizzazione dall'acqua diede all'analisi i seguenti numeri :

Da gr. 0,2869 di sostanza risultarono gr. 0,2000 d'acqua e gr. 0,5648 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1896 di sostanza risultarono cmc. 30,5 d'azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 734,7 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}N_2O_2$
C	53,69	53,85
H	7,74	7,69
N	18,25	17,95
O	20,32	20,51

L'α-bietilidantoina è solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; dall'acqua si separa in aggruppamenti cristallini stratificati, dall'alcool in grossi cristalli trasparenti incolori e bene sviluppati; fonde a 165°. Il prof. La Valle che ebbe la cortesia di misurare alcuni cristalli ottenuti per lento raffreddamento di una soluzione alcoolica molto concentrata, mi comunica quanto segue:

Sistema trimetrico :

Costanti cristallografiche

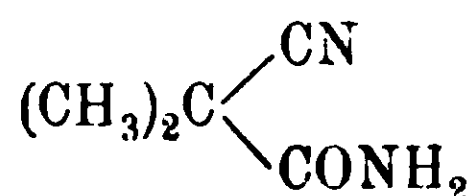
$$a : b : c = 0,83910 : 1 : 2,51715$$

Forme osservate $\{001\}$, $\{011\}$, $\{110\}$.

Angoli	Misurati	Calcolati
001 : 011	68°,20′	*
110 : $\bar{1}$10	80 ,00	*
110 : 011	53 ,12	53°,19′,5″

I cristalli si sfaldano perfettamente secondo la faccia $\{001\}$, alla quale pare sia normale la bisettrice ottusa degli assi ottici.

Bimetilcianacetamide

$$(CH_3)_2C\begin{cases} CN \\ CONH_2 \end{cases}$$

La reazione dell'joduro di metile sul derivato sodico della cia-

nacetamide è energica, tanto è vero che all'atto del miscuglio avviene un innalzamento notevole di temperatura; del resto la dimetilcianacetamide si prepara come gli omologhi dianzi descritti, tranne qualche leggera modificazione resa necessaria dalla sua grande solubilità nell' acqua. Anzitutto, scacciato come al solito l'alcool, si deve aggiungere l'acqua in piccola quantità ed il liquido si deve lasciare per qualche tempo in riposo in luogo fresco; in secondo luogo, dopo allontanati i cristalli, le acque madri vanno portate a secco a bagno maria ed il residuo va esaurito a caldo con alcool assoluto. Per evaporazione del solvente si ottiene una nuova quantità del prodotto; il rendimento corrisponde presso a poco a quello dei derivati etilico e propilico. La bimelilcianacetamide purificata per cristallizzazione dall' acqua diede all' analisi i risultati seguenti :

Da gr. 0,3358 di sostanza si ebbero gr. 0,2297 d'acqua e gr. 0,6556 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2798 di sostanza si svolsero cmc. 59,75 d'azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione ridotta a zero di 753,8 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_8N_2O$
C	53,25	53,57
H	7,60	7,14
N	24,95	25,00
O	14,20	14,29

La bimetilcianacetamide è assai facilmente solubile, tanto nell' acqua, che nell' alcool, fonde a 105-106°, ma anche al disotto della temperatura di fusione possiede una tenzione considerevole di vapore, tanto è vero che verso i 100° sublima. Dall' acqua si deposita di rado in lamine sottili trasparenti, più spesso in cristalli opachi, fragili ed a struttura stratificata; dall'alcool la si può avere in cristalli incolori, trasparenti, minuti, non belli, ma misurabili. Il prof. La Valle mi comunica a questo proposito quanto seguo :

Sistema cristallino : triclino.

Costanti cristallografiche

$$a : b : c = 1,065485 : 1 : 018805$$

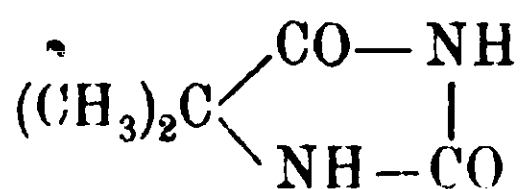
$$\alpha = 76°,42' \qquad \beta = 50°,8' \qquad \gamma = 67°,53'$$

Forme osservate: {100}, {010}, {001}, {110}, {$1\bar{1}0$}, {$0\bar{1}1$}, {$\bar{1}\bar{1}2$}, {$\bar{1}01$}.
Combinazioni id.

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	n
001 : 010	76°,39'—76°,46'	76°,46'	*	4
001 : 100	49 ,58 —50 ,09	50 , 8	*	2
001 : $0\bar{1}1$	44 ,28 —45 ,35	45 ,33	*	6
110 : 100	30 ,27 —30 ,52	30 ,36	*	4
100 : 110	37 , 8 —37 ,30	37 ,17	*	4
$1\bar{1}0$: 100	48 ,37 —48 ,48	48 ,42	48°,42',47''	5
110 : 001	56°,49'	56 ,49	56 ,56 ,19	1
$1\bar{1}0$: 001	64 ,18 —64 ,27	64 ,25	64 ,23 ,55	5
$1\bar{1}0$: $0\bar{1}1$	45°,11'	45 ,11	45 ,15 ,27	1
$\bar{1}01$: 001	65 ,18 —65 ,42	65 ,35	65 ,12 ,19	3
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	64°,44'	64 ,44	64 ,39 ,40	1
$\bar{1}01$: $\bar{1}10$	74 ,33 —74 ,47	74 ,39	74 ,14 ,24	5
$\bar{1}01$: $0\bar{1}0$	80°,13'	80 ,13	79 ,57 ,20	1
$\bar{1}\bar{1}2$: $\bar{1}10$	75 ,40	75 ,40	75 , 7 ,44	1
$\bar{1}\bar{1}2$: 001	47 ,31	47 ,31	47 ,55 ,57	1
$\bar{1}\bar{1}2$: $\bar{1}01$	34 ,40 —35 ,17	34 ,54	35 ,16 , 6	3
$\bar{1}\bar{1}2$: $0\bar{1}1$	25°,17'	25 ,17	25 ,14 , 3	1

I cristalli sono per lo più tabulari secondo {001}.

Bimetilidantoina

$$(CH_3)_2C\begin{cases} CO - NH \\ \quad\quad\;\; | \\ NH - CO \end{cases}$$

L'α-bimetilidantoina fu già descritta da Urech (loco citato) che la preparò per addizione di acido cianidrico e cianico all'acetone,

e la chiamò acetonilurea. Io la ottenni partendo dalla bimetilcianacetamide ed operando come nel caso del derivato etilico; la sola differenza sta in ciò che quando si acidifica con acido cloridrico, in causa della solubilità del prodotto, nulla si precipita.

Si deve quindi portare a secco il liquido precedentemente neutralizzato, ed estrarre il residuo con alcool, o con etere. La bimetilidantoina si può purificare cristallizzandola dall' acqua, o più comodamente, trattandosi di piccole quantità, dalla benzina. Quella preparata da me fonde a 173-174^0, mentre Urech indica come punto di fusione 175^0; le proprietà del resto dei due prodotti, ottenuti per via diversa, coincidono.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Dicembre 1895.

Considerazioni per la precipitazione di solfuri di platino. Solfuro di platino colloidale;

nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(Giunta il 18 dicembre 1895).

Già da qualche anno cominciammo uno studio sulle combinazioni solforate dei metalli i cui solfuri possono formarsi per azione di idrogeno solforato sulle soluzioni saline con acido libero, e ciò principalmente allo scopo di rilevarne la composizione e il modo di formazione per quanto poteva tornare utile all'applicazione del metodo analitico comunemente adottato. Su questo soggetto presentammo alcune note riferendo i resultati ottenuti per i solfuri di piombo, di bismuto, di rame, di antimonio, di oro (1), e uno di noi anche sui solfuri di iridio (2); per i quali se spesso abbiamo dovuto confermare quanto era già stato trovato da altri, abbiamo potuto però, specialmente per l' oro e per l'iridio, verificare nuovi fatti, ottenere nuovi composti.

In ordine a questo concetto generale riferiamo qui i risultati delle esperienze eseguite relativamente al platino.

(1) Antony e Lucchesi, Gazz. chim. 1889, XIX.
(2) Antony, Gazz chim. 1893, XXIII.

Le combinazioni solforate del platino fino ad ora note e quali si trovano registrate nei principali trattati o Dizionari di Chimica sono :

Solfuro platinoso PtS (Davy)
Solfuro platinico PtS^2 (Davy)
Solfuri platinosi-platinici Pt^2S^3 , Pt^5S^6 (Schneider)
Ossisolfuro platinico PtOS (Döbereiner).

Di questi il solo solfuro platinico PtS^2, può ottenersi per azione di idrogeno solforato sui cloroplatinati : per gli altri si hanno metodi speciali.

Avendo già riconosciuto per le esperienze sui solfuri d'oro e di iridio, e sul solfuro mercuroso ([1]) che la temperatura a cui si effettua la precipitazione dei solfuri, o la formazione di essi, a mezzo di idrogeno solforato, ha notevole influenza sulla costituzione di essi, abbiamo pel platino fatto saggi a varia temperatura.

Il platino da noi adoperato fu ottenuto elettroliticamente da cloruro platinico di Kahlbaum e poi fu purificato col metodo di liéraus ; sul prodotto ottenuto fu applicata la nota reazione di Schützemberger, con la quale uno di noi aveva già potuto ottenere dell'iridio affatto scevro da platino ([2]), e cioè sottoposto all'azione del cloro e dell'ossido di carbonio alla temperatura di 240° circa. Il metallo sottoposto a tale trattamento non si dimostrò costituito esclusivamente da platino essendo rimasta indietro una quantità non indifferente d'iridio.

Il platino-cloro-carbonile così ottenuto fu decomposto con acqua e il platino risultante fu opportunamente trattato per averne il cloroplatinato idrico. Per accertarci poi del suo grado di purezza ne preparammo del cloroplatinato ammonico che all'analisi dette:

	Cloroplatinato adoperato	Platino calcolato	Platino trovato
Gr.	0,4788	0,2102	0,2100

Sulla soluzione di cloroplatinato idrico, così ottenuta, eseguimmo le seguenti esperienze.

([1]) Antony e Sestini, Gazz. chim. XXIV, 1894.
([2]) Antony, Gazz. chim. XXII, 1892.

I. *Azione dell'idrogeno solforato a caldo.*

Abbiamo cominciato le esperienze in queste condizioni perchè son quelle appunto che conviene realizzare nelle analisi sistematiche, come le più opportune per la completa precipitazione e separazione dei solfuri, avendo cura, però, di continuare l'azione dell'idrogeno solforato fino a completo raffreddamento perchè non venga disturbata la formazione dei solfuri facilmente decomponibili dagli acidi, quali il solfuro di antimonio e di cadmio, o di quelli che come il solfuro di arsenico possono alterarsi in presenza di acqua a caldo.

La soluzione di cloroplatinato idrico era discretamente diluita, al 3 °/₀; fu posta a bagno maria e quando la temperatura raggiunse i 90°, vi fu fatta passare la corrente di idrogeno solforato, mantenendo sempre la temperatura a 90°. Il liquido cominciò ben presto a imbrunire, poi lasciò depositare un precipitato scuro e dopo poco tempo, il liquido sovrastante divenne perfettamente limpido e incoloro.

Per lavare ed asciugare il precipitato senza che venisse in contatto di aria, si è usato il metodo da noi altra volta proposto (¹) e cioè lavamento in atmosfera d'idrogeno solforato e asciugamento a 70-80°, in corrente di azoto fino a peso costante; e, come abbiamo praticato altre volte, ponemmo al seguito del tubo ad U contenente il solfuro, alcune bottiglie di lavaggio con soluzione diluita di nitrato di argento, allo scopo di fissare, e nel caso poter valutare, l'idrogeno solforato che eventualmente avrebbe potuto svolgersi per decomposizione di un solfidrato; ciò che nel presente caso non si ebbe mai a verificare.

Per l'analisi di questo solfuro non potemmo valerci del metodo di Carius da noi già applicato alla determinazione dello solfo nei solfuri (²), perchè la determinazione, a mezzo di cloruro baritico, dell'acido solforico prodottosi nell'ossidazione, veniva disturbata dalla contemporanea formazione di cloroplatinato baritico, che mal si separa dal solfato: e nemmeno potemmo usare il metodo del trattamento con cloro o con bromo perchè, unitamente al cloruro

(¹) Antony e Lucchesi, Gazz. chim. XIX, 1889.
(²) " " " " " "

o bromuro di solfo, sempre si volatilizzano piccole quantità di composti alogenati del platino. Fatti questi già osservati anche pel solfuro di iridio ([1]).

Ricorremmo perciò all' arroventamento in corrente di aria perfettamente secca, ponendo il solfuro in una navicella entro canna di vetro, e avendo cura di scaldare lentamente affine di evitare una subitanea scomposizione del solfuro, per la quale può venire lasciato in parte fuor della navicella. Il solfo veniva così dosato per differenza, ma, per le cure di cui ci circondavamo, essendo certi che il solfuro non poteva subire antecedentemente nessuna alterazione, perchè mai portato in contatto di aria, non avevamo nessun dubbio sulla esattezza dei risultati.

Ecco la media di 3 determinazioni concordanti:

	calcolato per PtS^2	trovato
Platino (Pt=194,3)	75,28 %	75,26
Solfo (S = 31,9)	24,71	24,73

Resta dunque confermato che per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloroplatinato idrico, alla temperatura di 90°, si forma con tutta facilità, e completamente il solfuro platinico PtS^2.

II. *Azione dell' idrogeno solforato a temperatura ambiente.*

In queste condizioni di temperatura (15-18°) il liquido si tinge dapprima in rosso-chiaro, poi in rosso-bruno e solo dopo alcune ore comincia a intorbidarsi, lasciando poi depositare un precipitato bruno, mentre il liquido si mantiene sempre colorato. A questo punto può osservarsi la formazione, non ancora avvertita, di un precipitato di un colore giallo-cedrino misto al precipitato bruno, il liquido rimanendo sempre colorato in rossastro.

Saturato il liquido con idrogeno solforato, facendovelo gorgogliare per 48 ore consecutive, si raccolse il precipitato misto formatosi, il quale però durante la lavatura, sebbene in atmosfera d'idrogeno solforato, andò sempre imbrunendo. Il liquido filtrato e le prime acque di lavatura erano sempre colorato in rossastro.

([1]) Antony, Gazz. chim. XXIII, 1893.

Il precipitato seccato in corrente di azoto a 70–80° svolse idrogeno solforato divenendo sempre più bruno: all'analisi dette una percentuale in platino del 66, tale cioè che non corrisponde a nessuna formula di solfuro di platino. Sottoposta ancora all'azione del riscaldamento in corrente di azoto ma alla temperatura di 100–120°, perse ancora idrogeno solforato e all' analisi dette una percentuale maggiore in platino.

Durante il riscaldamento in corrente d'aria dei prodotti ottenuti in queste condizioni, avvertimmo ad un certo punto la formazione di densi fumi bianchi intorno alla navicella, i quali poi condensaronsi nella parte fredda del tubo di vetro in goccioline oleose a fortissima reaziono acida che raccolte ed esaminate si riconobbe risultare da acido solforico: l'aria servita alla scomposizione ed ossidazione di tali prodotti era con tal cura disseccata da non potere supporre che l' umidità di essa concorresse alla formazione dell'acido solforico.

Finalmente scaldando il prodotto sempre in corrente di azoto ma a 180–200°, si ebbe ancora eliminazione di idrogeno solforato sebbene in piccola quantità, e il solfuro così disseccato dette all'analisi il 75,27 % di platino, ossia era solfuro platinico. Nell' arroventamento in corrente d'aria di quest'ultimo prodotto non si avvertì la formazione di acido solforico.

Da questi fatti si rivela che alla temperatura di 15–18°, l'idrogeno solforato non determina più nè la precipitazione completa del platino quale solfuro, poichè il liquido rimane sempre colorato in rosso; nè la formazione diretta di solfuro platinico che si ha solo scaldando il prodotto a 200° previa eliminazione d' idrogeno solforato.

Parrebbe quindi che in queste condizioni tenda a formarsi un composto più complesso di cui ci dà indizio il precipitato giallo dianzi accennato, il quale probabilmente è analogo ai prodotto che secondo Berzelius (1) si forma per azione di'idrogeno solforato sul solfuro platinico di recente formazione. Questo composto, però, è instabile e già si altera alla temperatura ordinaria e col tempo, dando origine ad un precipitato bruno e svolgendo idrogeno solforato; e poichè il prodotto finale di questa alterazione è il solfuro

(1) Gmelin - Kraut.

platinico PtS^2, il quale si forma dopo eliminazione di idrogeno solforato, e i prodotti intermedii contengono idrogeno che concorre alla formazione dell' acido solforico dianzi accennato, ci crediamo senz' altro autorizzati a ritenere che in queste condizioni tenda a formarsi il solfidrato $Pt(SH)^4$ fino ad ora sconosciuto, di cui, forse il composto giallo, certo il composto bruno dapprima formatosi sono i prodotti di scomposizione. Difatti, come abbiamo dichiarato, il precipitato seccato a 70–80° contiene il 66 % di platino: ora, il solfidrato $Pt(SH)^4$ corrisponderebbe ad una percentuale in platino del 59,5: la sua prima solfo-anidride $PtS(SH)^2$ al 66,47 % alla quale il numero da noi ottenuto si avvicina molto sensibilmente.

Anche pel platino, come per l' oro, si avrebbe quindi un solfidrato, ma dessi sono instabilissimi: certo sarebbe importante per la chimica del platino, il poter definire questa questione che ci condurrebbe all'ottenimento di solfoplatinati idrici $Pt(SH)^4$,$PtS(SH)^2$, ma le difficoltà che ci si presentano, non sono poche. Ci proponiamo, però, di fare ogni sforzo per sormontarle e speriamo di poter pubblicare quanto prima i risultati delle nostre esperienze.

Solfuro di platino colloidale.

Abbiamo già fatto notare che il liquido separato dal precipitato prodotto per aziono d' idrogeno solforato sulla soluzione di cloroplatinato idrico a temperatura di 15–18°, è colorato in rosso scuro e del pari sono colorate le prime acque di lavatura. Questo liquido abbandonato a sè in vaso chiuso va lentamente intorbidandosi e lascia depositare un precipitato bruno che lavato, seccato e analizzato nel solito modo si rivela per solfuro platinico PtS^2. Questi fenomeni si manifestano anche mantenendo il liquido a 0° e in atmosfera di idrogeno solforato.

Allo scopo di riconoscere la causa di questo fatto, preparammo una soluzione diluitissima di cloroplatinato idrico (0,5 %), che saturammo con idrogeno solforato alla temperatura ambiente (15–18°). senza giungere ad ottenere precipitazione di sorta, ma solo una colorazione rosso-bruna intensa. Questo liquido abbandonato a sè, non si altera minimamente neppure dopo molti giorni, e neppure se scaldato all'ebullizione. Però con l'aggiunta di acido cloridrico, deposita solfuro platinico PtS^2, scolorandosi.

Questo fatto ci spiega perchè si ottenga invece, pel riposo, deposizione di solfuro platinico dal liquido prima adoperato al 3 %; dipendentemente cioè, dalla maggior quantità di acido cloridrico resosi libero durante la reazione.

Eliminando l'idrogeno solforato disciolto nel liquido a mezzo di una corrente di azoto e con leggero innalzamento di temperatura, si aggiunse poi al liquido stesso acido cloridrico scaldando all'ebullizione: si ebbe deposizione di solfuro platinico ma non sviluppo d'idrogeno solforato: ciò che ci conferma che il composto disciolto non è un solfidrato come poteva credersi.

L'unica supposizione che rimaneva a fare si era che si trattasse di uno stato colloidale del solfuro platinico dipendentemente dalla forte diluizione e in conformità di quanto avviene per il solfuro di zinco ([1]) e per il solfuro d'oro AuS^2 come abbiamo potuto verificare in questi giorni, e come faremo noto fra breve pubblicando un lavoro sui solfoaurati pressochè portato a compimento.

Esperienze iniziate in proposito han confermato la giustezza di questa supposizione.

Infatti dal liquido, sopra ricordato, si ha deposizione di solfuro platinico non solo per azione di acido cloridrico, ma anche di cloruri alcalini e di cloruro ammonico; carattere questo, proprio delle soluzioni colloidali. Finalmente dializzando il liquido non si ha passaggio di composto platinico nel dializzatore.

In luogo di cloroplatinato idrico, adoperando soluzioni di cloroplatinato sodico di corrispondente diluizione si hanno esattamente gli stessi resultati.

In fatti riconosciuti con le esperienze qui consegnate, conducono alle seguenti conclusioni, relativamente all'azione dell'idrogeno solforato sulle soluzioni dei cloroplatinati:

1° L'idrogeno solforato da una soluzione mediamente concentrata di cloroplatinati, alla temperatura di 90°, separa completamente il platino quale solfuro PtS^2.

2° Alla temperatura ordinaria (15-18°) non si ha completa separazione del platino: si deposita un precipitato di varia natura

([1]) Gazz. chim. XXIV, 1894.

dipendentemente dalla scomposizione di un probabile solfidrato; si ha insieme del solfuro platinico allo stato colloidale.

3° In soluzioni molto diluite (5 $^0/_{00}$) e alla temperatura ordinaria, si ha formazione di solfuro platinico il quale, però, assume completamente lo stato colloidale.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerca delle piccole quantità di piombo nelle acque;

nota di U. ANTONY e T. BENELLI.

(Giunta il 14 gennaio 1896).

Le quantità più o meno grandi di piombo che, sotto qualsiasi forma di combinazione, possono trovarsi disciolte in un'acqua dopo il suo percorso in tubi di piombo e dipendentemente dai materiali in essa disciolti, non sempre sono apprezzabili, nell'acqua tal quale, coi comuni reattivi e quindi conviene eseguire le opportune ricerche, sopra residui di evaporazione, o, almeno, sull' acqua ridotta notevolmente di volume. Però ormai è noto che evaporazioni di forti quantità di liquido non sono scevre di cause d'errore, anche se condotte con ogni precauzione. Ci siamo proposti, perciò, di rintracciare un metodo atto a far riconoscere quantità anche piccole di piombo, senza aver bisogno di evaporazione alcuna.

Allo scopo, pensammo di far disciogliere nell' acqua in esame, un sale metallico il quale, reagendo con un reattivo del piombo a dare esso pure un composto insolubile, potesse determinare con la sua massa, la simultanea precipitazione del composto piombico in totalità. Importava però che, la forma di combinazione dei composti insolubili originatisi, fosse tale da permetterne facilmente la separazione e in ordine a ciò, scegliemmo quale reattivo l' idrogeno solforato, e quale composto da aggiungere uno di tale elemento il cui solfuro potesse eliminarsi semplicemente per azione di calore. Dopo alcuni tentativi trovammo che si prestava bene il mercurio ed impiegammo quindi il cloruro mercurico.

Per le nostre ricerche, preparammo dell' idrato di piombo e ne

facemmo una soluzione tenendolo per più giorni in contatto di acqua distillata con vive e frequenti agitazioni. Da ultimo, filtrato il liquido, vi determinammo il piombo che risultò nella quantità di gr. 0,1194 per litro.

Con questa soluzione preparammo i liquidi da saggiare, diluendola in differenti proporzioni, e cioè:

Liquido A. — 1 a 100 in volume contenente perciò in un litro centodiciannove centesimi di milligrammo di piombo metallico.

Liquido B. — 1 a 300 pure in volume e contenente trecentonovantotto milionesimi di piombo per litro.

Ambedue questi liquidi imbruniscono se trattati con idrogeno solforato, ma l'imbrunimento non è già più apprezzabile se la soluzione è raccolta in un tubo d'assaggio, nè da essi, saturati con idrogeno solforato, si separa precipitato alcuno nemmeno dopo un riposo di oltre 24 ore.

Su tali liquidi operammo come appresso:

A 4 litri del liquido A aggiungemmo gr. 2 di cloruro mercurico poi saturammo a freddo con idrogeno solforato. Ottenemmo un precipitato dapprima rossastro poi, per eccesso d'idrogeno solforato, nero, in seno a un liquido bruno che col riposo divenne perfettamente limpido, ma rimase sempre di colore scuro. Ritenuto che ciò fosse dovuto ad uno stato colloidale assunto da porzione del solfuro mercurico, aggiungemmo 20 gr. di cloruro ammonico agitando vivamente, con ciò si ottenne ben presto il liquido limpido e del tutto incoloro. Allora adattammo al recipiente un sifone la branca corta del quale era terminata ad imbuto e chiusa da due pezzi di tela finissima fra i quali si trovava della carta da filtro e lasciammo scolare lentamente quanto più liquido fu possibile. Raccogliemmo accuratamente il precipitato, anche il peso rimasto aderente alla tela, su di un filtro a cenere nota (per la quantità di cloruro mercurico indicata bastò un filtro di 9 cent. di diametro), lo lavammo fino ad esaurimento di cloruri e lo facemmo seccare alla stufa. Per eliminare poi il solfuro mercurico, scaldavamo cautamente il precipitato in una lenta corrente d'idrogeno solforato, pesando il solfuro di piombo fino a peso costante; oppure, effettuata la calcinazione all'aria libera, si trattava il residuo con acido solforico pesando il solfato di piombo ottenuto.

Diamo qui i resultati delle prove eseguite sopra sei di tali li-

quidi, in 3 dei quali valutammo il piombo a solfuro, negli altri 3 a solfato: ponendo di fronte ai numeri dati dall'analisi le quantità di solfuro e di solfato corrispondenti al piombo che trovasi in 4 litri del liquido A:

	Solfuro di piombo		Solfato di piombo	
	trovato	calcolato	trovato	calcolato
1ª prova gr.	0,0055		4ª 0,0070	
2ª „ „	0,0057	gr. 0,00551	5ª 0,0071	0,00099
3ª „ „	0,0056		6ª 0,0069	

Come si vede i resultati non potrebbero essere più soddisfacenti.

Sul liquido B eseguimmo prove identiche, solo operammo su 12 litri, allo scopo di avere la stessa quantità di solfuro o di solfato pesata nelle prove sul liquido A. Ci fu necessario però di aggiungere 40 gr. di cloruro ammonico per ottenere la completa precipitazione dei solfuri.

I resultati furono assolutamente identici.

Il metodo ora esposto ci pare soddisfi pienamente allo scopo cui è diretto, perchè rapido, esatto e scevro dalle cause di errori inerenti alla evaporazione di grandi masse di acqua. Inoltre presenta il vantaggio che esso è utilmente applicabile quando la proporzione del piombo sia anche più piccola di quella dei liquidi da noi esaminati; basterà infatti operare su volumi maggiori di acqua, variando solo la quantità del cloruro ammonico, opportunamente, per conseguire la completa precipitazione dei solfuri.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Per la ricerca dei cromati e degli arseniti;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 23 febbraro 1896*).

Alla mia nota *sulla ricerca degli arseniti e dei cromati nell'ana-*

lisi qualitativa pubblicata nel Vol. XXV, p. II della Gazz. chim. ital. il dottore Antony ha fatto delle osservazioni alle quali brevemente rispondo.

Anzitutto dichiaro che nella nota stessa non ho inteso per nulla di prendere di mira un metodo piuttostochè un altro; ho citato più di otto dei Trattati che vanno più comunemente per le mani degli studenti e su tutti ugualmente ho fatto i miei apprezzamenti.

Inoltre ripeto che le mie esperienze non tendevano a dimostrare la trasformazione degli arseniti in arseniati come il dottor Antony ha frainteso richiamando la mia attenzione sul punto dei *precetti d'analisi chimica Tassinari-Antony* dove si dice che *nel trattamento indicato gli arseniti per lo più restano canvertiti in arseniati;* ma invece io provai la perdita e degli arseniti, degli arseniati e dei cromati quando tali generi salini si trovano insieme [1] E giacchè s'è offerta l'occasione mi permetto di far notare che la perdita degli arseniati può avvenire anche quando non ci sono i cromati poichè questi, come da esperienze eseguite, e che faranno oggetto di una ulteriore pubblicazione, verrà dimostrato, si possono formare dai sali cromo e precisamente a spese ancora degli arseniati stessi Si sa, e questo è noto davvero, che molte sostanze in chimica producono reazioni diverse a seconda delle varie quantità che entrano in azione; così mentre gli arseniti si trasformano in arseniati in presenza di cromati, variando certi rapporti gli arseniati, riducendosi ad arseniti, trasformano delle piccole quantità di idrato di cromo in cromato il quale reagendo con l'arsenito può per la nota reazione, condurre alla perdita totale o parziale dell'arseniato. Nè queste sono le sole cause che conducono alla perdita dei cromati oppure al loro ritrovamento anche quaudo non ci sono, poichè si sa che i cromati, dopo ebollizione con soluzioni alcaline e relativa neutralizzazione, vengono ridotti a sali di cromo, per esempio dai ferrocianuri etc. e se non si hanno delle precauzioni nella neutralizzazione stessa anche dai solfuri, è viceversa i ferricianuri, i clorati ed altri generi salini trasformano nelle condizioni indicate l'idrato di cromo in cromato.

Queste sono cose notissime; ma, dal momento che si citano in

[1] N. Tarugi, " Sulla ricerca dei cromati e degli arseniti nell' analisi qualitativa „. Estratto dalla Gazz. chim. ital. Voi. XXV, p. II.

molti precetti delle avvertenze per casi rarissimi, non trovo logico che si debbano trascurare questi che riguardano casi comunissimi.

Così, è ovvio accennare che nel precipitato, ottenuto con idrogeno solforato, vi si possa trovare anche il bario e lo stronzio, quando nella sostanza da analizzare è contenuto un sale d'oro (caso raro davvero) quando poi si tace, tanto da far dubitare che non si sappia, che il bario e lo stronzio si possono trovare nel secondo gruppo per molte altre reazioni secondarie causate dalla presenza di corpi comunissimi clorati, cromati etc.

Del resto sul concetto generale della chimica analitica col dottor Antony siamo in assoluta contraddizione giacchè per esso un metodo d'analisi o finirebbe per servire solamente alla ricognizione di un certo sale, oppure richiederebbe uno studio speciale nella preparazione del miscuglio anche di corpi comunissimi. Io credo invece che il metodo generale d'analisi qualitativa debba essere sviluppato in modo da poter riconoscere tutti quanti gli elementi, qualunque sia il loro stato di combinazione e in qualunque modo sia stata fatta la mescolanza.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica

Contribuzione alla conoscenza degli eteri della fenolftaleina;

di ERNESTO GRANDE.

(Giunta il 27 gennaro 1896).

È noto come per azione dell'anisolo sull'anidrido ftalica in presenza di cloruro di alluminio, Nourisson abbia ottenuto l'acido anisolftaloilico ([1]).

Tale reazione conduce anche alla formazione dell'etere dimetilico della fenolftaleina come ho dimostrato in una nota pubblicata lo scorso anno ([2]).

([1]) Bulletin de la Soc. Chim. de Paris 1886 t. XLVI, pag. 203.

([2]) Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino vol. XXX. Adunanza del 9 giugno 1895.

Etere dimetilico della fenolftaleina.

Ho mescolato gr. 150 di anisolo preparato da me col metodo Kolbe e bollente a 152° con gr. 125 di anidride ftalica. Alla mescolanza aggiunsi a piccole porzioni e agitando continuamente gr. 125 di cloruro di alluminio anidro. Il pallone in cui avviene la reazione porta un tubo a cloruro di calcio, onde impedire che l'acido cloridrico formatosi nella reazione vi ricada sotto forma di liquido.

Lascio a sè la mescolanza che dopo un po' di tempo si è colorata in rosso cupo, tre giorni, poi scaldo a b. m., finchè lo sviluppo di acido cloridrico è quasi nullo. Lascio raffreddare e poi aggiungo acqua. La colorazione rossa scompare e non si ha grande sviluppo di calore come ho osservato in altre reazioni operato col cloruro di alluminio. Dopo avere bollita la massa con acqua la tratto con soluzione di soda la quale scioglie l'acido anilsoftaloilico ed una sostanza che ha il comportamento delle ftaleine.

Questi corpi precipitati dalla soluzione sodica con acido cloridrico sono in piccola quantità.

Rimane una parte indis iolta dalla soda, bruna, che è il prodotto principale della reazione. Dopo averla lavata con acqua la sciolgo a caldo in alcool a 95°, da cui per raffreddamento precipita cristallizzata in lamine un po' gialle.

Dopo tre cristallizzazioni dall'alcool caldo con carbone, l'ottengo pura, bianca e fusibile a 101-102°.

Il prodotto greggio della prima cristallizzazione dall' alcool pesava gr. 80.

Cristallizzato dall'alcool e fusibile a 101-102° ha dato all'analisi i seguenti risultati :

I. Da gr. 0,1388 di sostanza ebbi gr. 0,3856 di CO_2 e gr. 0,0652 di H_2O.

II. Da gr. 0,0906 di sostanza ebbi gr. 0,2536 di CO_2 e gr. 0,0452 di H_2O.

Da cui si ha per cento :

	I.	II.
C	75,75	76,3
H	5,21	5,54

Per la formola $C_{22}H_{18}O_4$ dell'etere dimetilico della fenolftaleina si calcola :

C %	76,3
H „	5,2

Per confermare la natura della sostanza ho fatto il dosaggio dei metossili ed ebbi :

Da gr. 0,2014 di sostanza gr. 0,270 di AgJ corrispondenti a gr. 0,0357 di OCH_3.

Da cui si ha per cento :

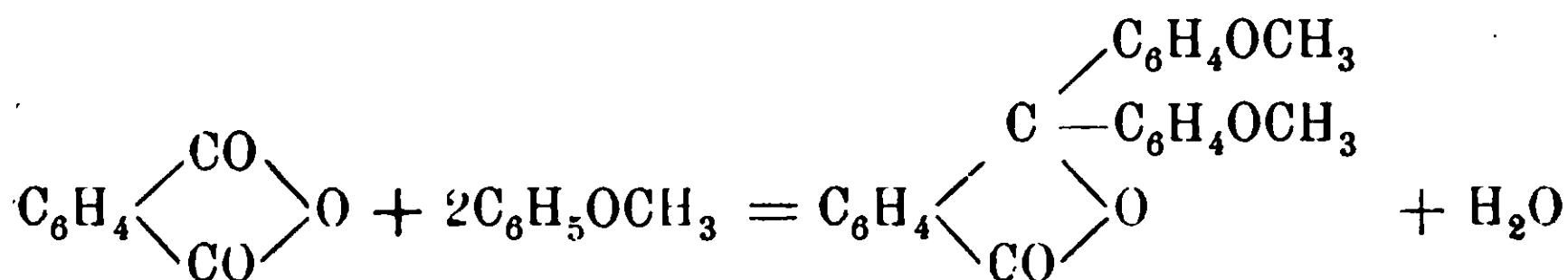
17,72 di OCH_3

Per $C_{20}H_{12}O_2(OCH_3)_2$ si calcola :

17,91 di OCH_3

La sostanza adunque ottenuta nel modo descritto è l' etere dimetilico della fenolftaleina. Il cloruro di alluminio ha reagito come disidratante e nel senso della reazione di Friedel e Crafts.

L'etere dimetilico della fenolfetaleina si è così formato :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O + 2C_6H_5OCH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\begin{matrix}\diagup C_6H_4OCH_3\\ -C_6H_4OCH_3\end{matrix}\\ \\CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O$$

Che abbia veramente la forma lattonica lo prova il non reagire in soluzione alcoolica coll'idrossilamina, tanto in presenza di idrato potassico come di acido cloridrico in diverse condizioni di operare.

L' etere dimetilico della fenolftaleina è in laminette splendenti, bianche quando è cristallizzato dall'alcool. Fonde a 101-102°.

È insolubile nell'acqua. Poco solubile nell' alcool etilico freddo, molto nel caldo da cui cristallizza per raffreddamento, solubile in etere. Più solubile in acido acetico, cloroformio, solfuro di carbonio. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colore giallo rosso; per aggiunta di acqua, la colorazione scompare e precipita la sostanza inalterata. Se la soluzione solforica si lascia lungamente a sè fuori del contatto dell'aria, oppure si scalda a 80-90° per circa

un'ora, passa dal colore rosso debole al rosso cupo, e non precipita più per aggiunta di acqua. Vedrò se formausi derivati solfonici. Nell'acido cloridrico concentrato si scioglie pochissimo anche a caldo con colorazione violetta debole; per raffreddamento precipita la sostanza e inalterata per aggiunta di acqua la colorazione scompare. Nella potassa diluita a caldo si scioglie poco, per aggiunta di acido cloridrico precipita la sostanza inalterata.

Nella potassa al 30 $^0/_0$ alla temperatura di 100^0 fonde e poi si trasforma in una massa cristallizzata che è il sale di potassio dell'acido diossimetiltrifenilcarbinolcarbonico.

Si scioglie a caldo nella potassa alcoolica formando il sale potassico sopradetto e non precipita più per aggiunta di poca acqua, come avviene nelle soluzioni alcooliche senza potassa.

La sostanza descritta è identica con la materia cristallizzata che Baeyer aveva ottenuta per azione del joduro di metile sulla fenolftaleina in soluzione potassica e che egli non sottopose ad ulteriore esame ([1]).

Ho provato questa identità trattando la fenolftaleina in soluzione potassica col joduro di metile, come aveva fatto Baeyer. Ho messo a reagire in tubi chiusi gr. 6 di fenolftaleina sciolta in alcool metilico con 4 gr. di idrato potassico e 15 gr. di joduro di metile. Già dopo qualche ora la colorazione del liquido diminuisce e si vede nel tubo qualche cristallo. Scaldando a 90–100^0 la colorazione rossoviola è scomparsa ed il liquido è solo colorato in giallo paglierino.

Nei tubi si osserva aumentata la formazione dei cristalli. Aperti i tubi e distillato l'alcool ed il joduro in eccesso, lavo il residuo che è bruno con soluzione di idrato di potassio al 5 $^0/_0$ e con acqua, e poscia lo sciolgo in alcool etilico a caldo. Per raffreddamento si deposita una sostanza gialla; cristallizzata, che dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool etilico è bianca, pura e fonde a 101–102^0.

All'analisi ebbi da:

Gr. 0,0996 di sostanza gr. 0,2772 di CO_2 e gr. 0,0488 di H_2O.

Per cui si ha per cento:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{18}O_4$
C	75,9	76,3
H	5,44	5,2

([1]) Liebig's Annalen der Chemie t. 202, pag. 75.

L'aspetto della materia, il punto di fusione l'azione dei solventi, degli acidi, della potassa, dell'idrossilamina è esattamente conforme a quello della sostanza da me ottenuta.

Dalle esposte ricerche risulta indubbiamente che l'etere dimetilico della fenolftaleina presenta la formola lattonica.

Ciò viene confermato oltrechè dal comportamento dell' idrossilamina anche dal modo di formazione partendo dall'anidride ftalica e dalle osservazioni fatte dai signori Haller e Guyot sull' etere dietilico ([1]) e da quelle dei signori Herzig e Meyer ([2]) sul dimetilico.

Questa costituzione assegnata all' etere dimetilico, che è pienamente intelligibile nella sintesi operata mediante anidride ftalica, riesce però oscura partendo dalla fenolftaleina in soluzione alcalina, quando si ammetta per i sali della medesima la formola chimica attribuita loro da Friedländer. Per trovare una legittima spiegazione della reazione occorre o modificare la formola dell'ossima di Friedländer, sulla cui costituzione esprime dei dubbi lo stesso Herzig; ovvero se si vuole mantenere tale formola allora è da ricercarsi la causa di tale reazione probabilmente in un passaggio del gruppo chinonico dei sali, in lattonico: passaggio che può avvenire nell'interno della molecola prima che avvenga la fissazione del radicale alcoolico, ogniqualvolta non si creda opportuno di accettare l'ipotesi di Haller e Guyot ([3]) della formazione cioè di un jododerivato intermedio.

Riferirò se nel corso di altre ricerche incontrerò qualche fatto che possa rischiarare tale questione.

Della fenolftaleina pertanto risultano noti fino ad ora i seguenti eteri:

Il dimetilico descritto	(Grande)
Il monoetilico ([4])	(Grande)
Il dietilico ([5])	(Haller e Guyot)

Era mia intenzione occuparmi degli eteri di forma chinonica della

([1]) Comptes Rendus, febbraio 1895, pag. 296.

([2]) Berichte der deut. chem. Gesel. 1895, V.° 19, pag. 3258.

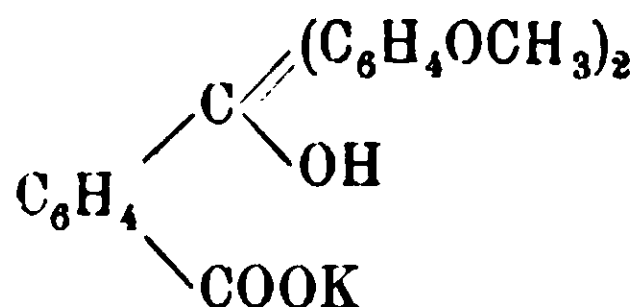
([3]) Loco citato, Comptes reudus.

([4]) Annali di Chimica e Farmacologia vol. XIV, serie IV, 1891, pag. 331.

([5]) Comptes rendus, loco citato.

fenolftaleina come fecero Nietzki e Schröter [1] e Fischer ed Ilepp [2] per la fluoresceina, ma quanto riguarda tale soggetto hanno annunziato di pubblicarlo sul Monatshefte für Chemie i signori Herzig e Meyer [3].

Sale di potassio dell' acido diossimetiltrifenilcarbinolcarbonico

$$C_6H_4\begin{cases} C \begin{cases} (C_6H_4OCH_3)_2 \\ OH \end{cases} \\ COOK \end{cases}$$

Lo preparai scaldando al b. m. bollente l' etere dimetilico descritto, con soluzione acquosa di potassa al 30 %. L' etere prima fonde e poi si trasforma in una massa cristallina che separata dalla potassa acquosa lavo con poco alcool e cristallizzo dall' alcool. Il sale che si deposita in aghi, dopo averlo seccato fino a peso costante mi diede all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,4116 di sale fornirono gr. 0,103 di K_2SO_4.

Gr. 0,3984 di sale fornirono gr. 0,1018 di K_2SO_4.

Da cui trovato di potassio % :

I.	II.
11,11	11,45

Dopo una seconda cristallizzazione dall' alcool il meno acquoso possibile ottenni da

Gr. 0,125 di sale gr. 0,028 di K_2SO_4.

Da cui potassio % 9,59.

Per la formola $C_{22}H_{19}O_5K$ del sale si calcola di potassio % 9,7.

Il potassio che si trova in più nelle analisi del sale cristallizzato una volta sola si deve ad una piccola quantità di potassio allo stato di carbonato che resta insolubile nella seconda cristallizzazione.

Lo stesso sale si può preparare versando una soluzione concen-

[1] Berichte dor dout. chem. Gesel. 1895, N. 1, pag. 44.

[2] Berichte N. IV, pag. 396, 1895.

[3] Berichte, luogo citato.

trata alcoolica di potassa in una soluzione concentrata alcoolica dell'etere scaldata a b. m. Continuando a scaldare dopo un po' di tempo si deposita il sale sotto forma di aghi.

Raccolto e lavato con alcool freddo, seccato, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,408 di sale fornirono gr. 0,0996 di K_2SO_4.
Gr. 0,515 di sale fornirono gr. 0,1279 di K_2SO_4.

Da cui potassio $^0/_0$

I.	II.
10,93	11,10

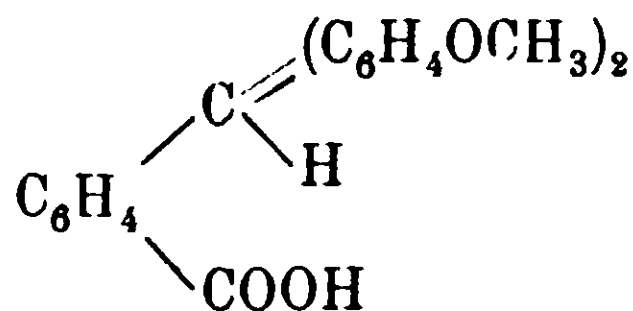
Dopo una seconda cristallizzazione:

Gr. 0,125 di sale fornirono gr. 0,030 di K_2SO_4.

Per cui K $^0/_0$ 10,04.

Questo sale è solubile in alcool da cui cristallizza in aghi. La soluzione alcoolica precipita per aggiunta di soluzione alcoolica di potassa concentrata. A contatto dell' acqua in parte si scioglie e in parte si trasforma nell'etere primitivo. Dalla soluzione alcoolica l'acido cloridrico precipita l' etere primitivo. Scaldato a 260-270^0 si colora in violetto e per aggiunta di acqua si ha la colorazione della fenolftaleina. A temperatura maggiore si scompone e sublima una sostanza gialla fusibile a 135^0, ricristallizzata dall'alcool e in laminette, e fusibile a 148^0, insolubile in potassa diluita e solubile in giallo nell'acido solforico concentrato.

Acido diossimetiltrifenilmetancarbonico

$$C_6H_4 \begin{cases} C \begin{cases} (C_6H_4OCH_3)_2 \\ H \end{cases} \\ COOH \end{cases}$$

Fu preparato sciogliendo il sale di potassio dell'acido diossimetilcarbinolcarbonico in poco alcool, e riducendolo con polvere di zinco e potassa a b. m. Dopo avere scaldato per alquanto tempo tutto il sale è ridotto. Filtro, distillo l'alcool ed il residuo sciolto in acqua tratto con acido cloridrico. L'acido precipita in forma di

fiocchi che lavati e asciugati cristallizzano dall'alcool in aghi bianchi aggruppati a rosetta.

Da due cristallizzazioni è puro e fonde a 149-150°. Puro e secco ha dato all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1268 di sostanza fornirono gr. 0,3502 di CO_2 e gr. 0,067 di H_2O.

II. gr. 0,1432 di sostanza fornirono gr. 0,3958 di CO_2 e gr. 0,0716 di H_2O.

Da cui per cento:

	trovato		calcolato per $C_{22}H_{20}O_4$
	I.	II.	
C	75,32	75,38	75,86
H	5,87	5,56	5,80

Questo acido è solubile facilmente in etere, solfuro di carbonio, cloroformio, benzina; è solubile in alcool a caldo, poco a freddo, pochissimo nell'etere di petrolio.

È solubile nei carbonati alcalini e perciò si può separare dall'etere da cui deriva. Si scioglie nell'acido solforico concentrato in giallo rosso.

Dalla soluzione per aggiunta di acqua precipita la ftalidina in giallo.

La soluzione solforica per aggiunta di biossido di manganese passa al colore rosso violaceo cupo e si genera la ftalideina corrispondente che verrà in seguito esaminata.

Sale di bario $(C_{22}H_{19}O_4)_2Ba + 3H_2O$.

L'ottenni facendo bollire per alquanto tempo l'acido con acqua e carbonato di bario e filtrando a caldo. Per raffreddamento si deposita il sale cristallizzato in aghi incolori, aggruppati a fasci. È solubile nell'acqua calda, pochissimo nella fredda.

Gr. 1,3158 di sale secco all'aria perdettero, scaldati in stufa a 140-150° gr. 0,0892 di acqua.

Da cui si ricava per cento:

	trovato	calcolato per $(C_{22}H_{19}O_4)_2Ba+3H_2O$
H_2O	6,77	7,15

Assorbe con molta avidità l' acqua di cristallizzazione che perdette.

Dosando il bario nel sale secco ebbi :

I. gr. 0,2230 di sale fornirono gr. 0,1474 di $BaSO_4$.

II. gr. 0,5306 di sale fornirono gr. 0,1498 di $BaSO_4$.

Da cui per cento si ha :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{22}H_{19}O_4)_2Ba$
Ba	16,55	16,58	16,48

Bibromoderivato dell'etere dimetilico della fenolftaleina

$C_{22}H_{16}Br_2O_4$.

L'etere dimetilico della fenolftaleina in soluzione alcoolica, trattato con soluzione acetica di bromo fornisce un solo composto bromato : il bibromoderivato. Per prepararlo ho sciolto gr. 6 di etere in 15 di alcool etilico e nella soluzione bollente scaldata a b. m. ho lasciato cadere lentamente gr. 6 di bromo sciolti in gr. 6 di acido acetico. Per raffreddamento del liquido si deposita il bromoderivato, cristallizzato in masse mammellonari costituite da piccoli aghetti.

Dopo due o tre cristallizzazioni dall'alcool è puro, bianco e fonde a 160-161^0.

Analizzato diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,3786 di sostanza fornirono gr. 0,2744 di AgBr.

II. gr. 0,2548 di sostanza fornirono gr. 0,1906 di AgBr.

III. gr. 0,1462 di sostanza fornirono gr. 0,2756 di CO_2 e gr. 0,0446 di H_2O.

IV. gr. 0,1514 di sostanza fornirono gr. 0,2876 di CO_2 e gr. 0,0454 di H_2O.

Da cui si ha per cento :

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C_{22}H_{16}Br_2O_4$
Br	30,84	31,82	—	—	31,74
C	—	—	51,41	51,79	52,38
H	—	—	3,38	3,33	3,17

Il bibromoderivato è facilmente solubile in etere, solfuro di carbonio, cloroformio, toluene, benzina; solubile in alcool etilico e metilico a caldo, pochissimo a freddo. Nell'acido solforico concentrato si scioglie in rosso come l'etere da cui deriva, nella potassa diluita anche alla temperatura di 70-80° non si scioglie.

Di questo composto e di altri derivati dell' etere dimetilico, di cui mi occupo, riferirò in seguito.

Torino. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto Tecnico.

Sulla velocità di saponificazione in solventi organici;

nota d. G. GENNARI.

(*Giunta il 12 dicembre 1895*).

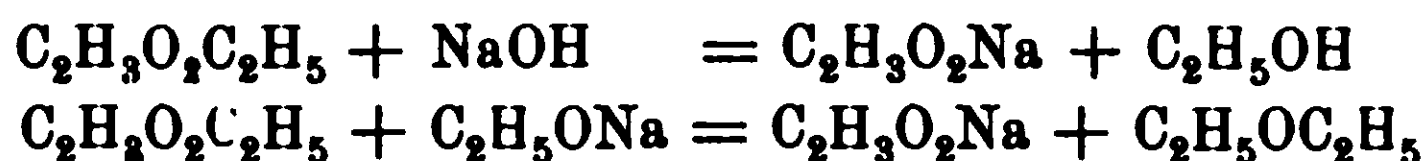
Già molti esperimentatori si sono occupati dell'argomento della saponificazione degli eteri per dedurne la energià dello basi a confrontarle fra loro. Warden (1) fu il primo che studiò questa reazione (acetato di etile e soda) e trovò che seguiva esattamente la formola delle equazioni bimolecolari. Reicher (2) completò quegli studi facendo variare sia la base saponificante, sia l'etere. Ostwald (3) vi aggiunse lo studio delle basi organiche. Arrhenius (4) studiò la influenza della presenza dei sali differenti sulla velocità di saponificazione. In seguito Bugarszky (5) colla saponificazione dell'acetato di metile determinò il coefficiente di velocità delle basi. Tutti però operarono su soluzioni acquose.

Allargandosi ora lo studio delle soluzioni in solventi organici in quanto si riguarda alla dissociazione elettrolitica ed alla velocità di formazione di composti che in essi si trovano disciolti (6) ed

(1) Beri. Ber. **14**, 1361, 1881.
(2) Lieb. Ann. **228**, 257, 1885.
(3) Journ. f. pr. Chemie **35**, 112, 1887.
(4) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 110, 1887.
(5) Zeitschr. f. phys. Ch. **8**, 398. 1891.
(6) Menschutkin, Zeitschr. für phys. Chem. **6**, 41, 1890 e G. Carrara, Gazz. chim. ital. **24**, anno 1894, I, p. 180 e II, pag. 504.

essendo da questi studi risultato come alcuni di questi solventi godano di proprietà simili a quelle dell'acqua, ma meno energiche e differenti fra loro a seconda della natura del solvente, mi è parso non senza interesse lo studiare come fosse grande la velocità di saponificazione degli eteri in seno agli alcooli adoperando como base saponificante la soda e l'alcoolato sodico corrispondente al solvente; dal quale studio ne risulterebbe un confronto fra la velocità di saponificazione nelle soluzioni alcooliche e quella in soluzione acquosa, e fra l'azione saponificante della soda e quella dei diversi alcoolati.

Le equazioni secondo la quale va la reazione colla soda e coll'alcoolato sono le seguenti:

$$C_2H_3O_2C_2H_5 + NaOH \quad = C_2H_3O_2Na + C_2H_5OH$$
$$C_2H_3O_2C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_2H_3O_2Na + C_2H_5OC_2H_5$$

Gli eteri che adoperai per le mie esperienze sono l'acetato di metile e l'acetato di etile, essi provenivano dalla fabbrica Kahlbaum. Vennero rettificati. L'acetato di metile bolliva a $57^0,5$-58^0 (term. nel vapore $H_0 = 754^{mm},3$; l'acetato di etile bolliva fra 77^0-77^0 (term. nel vapore) $H_0 = 764^{mm},5$.

Le soluzioni furono preparate nel modo seguente: prima facevo la soluzione alcoolica della soda o dell'alcoolato sodico che titolavo esattamente, previa diluizione con molta acqua, con acido cloridrico decinormale, calcolata poi la quantità equivalente di etere corrispondente ad un litro di soluzione di soda, la pesavo e la portava al volume richiesto. Avute così queste due soluzioni equimolecolari, tenendole in un bagno a temperatura costante (25^0) ne prelevavo volta per volta 10 cm. di ognuna con la stessa pipetta e li introducevo in una lunga provetta chiusa con un buon tappo, e la introducevo poi in un grande termostato riscaldato a 40^0; le oscillazioni della temperatura erano molto piccole, solo di qualche decimo.

Pei calcoli mi sono servito della formola delle reazioni bimolecolari

$$AC = \frac{x}{A - x} \frac{1}{t}$$

Ho tenuto conto del coefficiente iniziale, contando cioè il tempo

dal momento che tutto il miscuglio aveva raggiunto i 40°, e ciò succedeva dopo 5 minuti come mi sono assicurato tenendo immerso nel miscuglio un termometro; come quantità A ho tenuto la quantità di base presente nel miscuglio dopo i 5 minuti.

Esperienze con acetato di etile e etilato sodico in alcool etilico.

Peso molecolare in litri 21,04.

A in 10 cc. = 0,06188.

N.	t in minuti	x	A—x	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	25	0,00612	0,05576	0,0197	0,00438
2	55	0,01156	0,05032	0,2297	0,00417
3	85	0,01598	0,04590	0,3471	0,00408
4	100	0,01768	0,0442	0,4000	0,00400
5	115	0,01972	0,04216	0,4677	0,00406
6	145	0,02278	0,03910	0,5826	0,00401
7	175	0,02514	0,03774	0,6396	0,00365
8	235	0,02754	0,03434	0,8019	0,00340
9	265	0,02992	0,03196	0,9361	0,00353
10	295	0,03196	0,02992	1,0681	0,00362
11	325	0,03264	0,02924	1,1163	0,00340
12	355	0,03366	0,02822	1,1927	0,00336
13	385	0,03592	0,02596	1,3836	0,00358
14	445	0,03706	0,02482	1,4931	0,00335
				Medie delle AC=0,00375	

Esperienze con acetato di etile e soda in alcool etilico.

Peso molecolare in litri 21,06. — A in 10 cc. = 0,0364.

N.	t in minuti	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	25	0,0034	0,0330	0,1030	0,00412
2	55	0,0068	0,0296	0,2297	0,00417
3	85	0,0098	0,0266	0,3684	0,00409
4	115	0,0016	0,0248	0,4676	0,00405
5	145	0,0136	0,0228	0,5964	0,00411
6	175	0,0150	0,0214	0,7009	0,00400
7	195	0,0160	0,0204	0,7843	0,00402
8	265	0,0190	0,0174	1,0919	0,00411
9	325	0,0208	0,0156	1,3333	0,00410
10	385	0,0222	0,0142	1,5633	0,00405
11	415	0,0232	0,0132	1,7575	0,00423
12	495	0,0252	0,0112	2,1607	0,00436
				Medie delle AC=0,00411	

Esperienze con acetato di metile ed etilato sodico in alcool etilico.

Peso molecolare in 21,36 litri. — A in 10 cc. = 0,06154.

N.	t in minuti	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	25	0,0646	0,05508	0,1172	0,00468
2	55	0,01258	0,04896	0,2569	0,00467
3	85	0,01600	0,04554	0,3513	0,00414
4	115	0,01904	0,04250	0,4480	0,00390
5	175	0,02482	0,03672	0,6759	0,00386
6	235	0,02924	0,03230	0,9052	0,00385
7	295	0,03196	0,02958	1,0805	0,09366
8	355	0,03400	0,02754	1,2382	0,00348
9	415	0,03638	0,02516	1,4459	0,00348
10	505	0,03910	0,02244	1,7424	0,00345
				Medie delle AC=0,00391	

Esperienze con acetato di metile e soda in alcool etilico.

Peso molecolare in 21,10 in litri.

A in 10 cc. = 0,0359.

N.	t in minuti	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
1	55	0,0071	0,0288	0,2466	0,00148
2	85	0,0099	0,0260	0,3807	0,00447
3	115	0,0125	0,0234	0,5341	0.00464
4	175	0,0159	0,0200	0,7950	0,00454
5	325	0,0203	0,0156	1,3000	0,00400
6	355	0,0217	0,0142	1,5281	0,00430
7	415	0,0225	0,0134	1.6791	0,00404
8	475	0,0239	0,0120	1.9916	0,00419
				Medie delle AC=0,00430	

Da queste esperienze in alcool etilico si vede come l'azione della soda sembri essere un po' più forte di quella dell'alcoolato sodico, la quale cosa sta in rapporto probabilmente con la differente dissociazione elettrolitica. Si nota poi la stessa differenza di velocità di scomposizione dei due eteri come fu trovato per le soluzioni acquose da Reicher ([1]), maggiore cioè per l'etere metilico che per l'etilico.

Ho fatto poi delle esperienze in soluzione metilica degli stessi eteri con soda e alcoolato metilico per vedere come ivi andasse la reazione e quindi confrontarla con quella in alcool etilico, ma con mia grande sorpresa non ebbi risultati quali prevedevo, essendo che la reazione appena incominciata, pare quasi che si arresti, ed in fatti su 10 cm.^{3} di soluzione di soda o di alcoolato, tanto dopo due ore quanto dopo 12 e 24, la quantità di base entrata in reazione

([1]) Loco citato.

era quasi la stessa circa 2 $cm.^3$ c poco più. Se poi aggiungeva al miscuglio 2 cc. di acqua la reazione continuava tanto che dopo 24 ore non rimaneva che una piccola quantità di base non dissociatta. Non saprei per ora come spiegare questo strano comportamento dell' alcool metilico chc si potrebbe anzi prevedere che dovesse accelerare di più la velocità di saponificazione, essendo che, come recenti studi hanno dimostrato, provoca più la dissociazione elettrolitica dell'alcool etilico. Si potrebbe forse invocare, per spiegare questo fenomeno, una reazione secondaria, una ricomposizione dell'etere, ma ciò non credo avvenga, secondo delle esperienze che ho fatto; ho lasciato cioè nelle stesse condizioni di concentrazione di temperatura per tempi diversi, una soluzione di acetato di soda anidro in alcool metilico e mai ho trovato traccia di alcalinità.

Ho fatto anche alcune esperienze fra acetato di etile e soda nelle identiche condizioni delle surriferite, ma in soluzione acquosa. La velocità di saponificazione è qui assai grande circa 180 volte maggiore che in seno all'alcool, le esperienze sono assai difficili a farsi in queste condizioni di temperatura e quindi le costanti riescono molto oscillanti. Io ho trovato dei coefficienti fra 1,00 e 0,63.

Il fatto da me scoperto mi sembra degno di molta considerazione sotto questo punto di vista: si ammette che l'energia saponificante delle basi stia in relazione colla loro vera energia basica e questa colla loro dissociazione elettrolitica : ora come risulta dagli studi eseguiti in questo Istituto da G. Carrara la soda e l'alcoolato sodico sono in soluzione nell'alcool metilico sostanze fortemente dissociate, mentre la dissociazione è molto minore nell'alcool etilico: in altri termini nelle soluzioni in alcool metilico si dovrebbe avere una velocità di saponificazione intermedia tra quelle che si riscontrano nelle soluzioni acquose ed in quelle in alcool metilico. Il parallelismo sin qui constatato fra la velocità di saponificazione e la dissociazione elettrolitica delle basi sparirebbe quando si prendano in considerazioni altri solventi e si confrontino fra di loro, onde ne verrebbe la conseguenza che la dissociazione elettrolitica è forse necessaria perchè la saponificazione avvenga, ma non è sempre sufficiente per farla cominciare. E questo non sembra strano ove si pensa che la reazione si stabilisce tra una sostanza dissociata elettricamente e un' altra (l' etere) che non è elettrolite. Sto studiando attualmente, oltre che l' azione di basi diverse, anche

l'influenza di piccolo quantità di acqua, della temperatura ecc. ecc. sulla saponificazione in alcool metilico.

Padova. Istito di Chimica generale della R. Università. Settembre 1895.

Dissociazione elettrolica in relazione colle variazioni della temperatura. I. Studi crioscopici ed ebullioscopici sopra le soluzioni acquose e in alcool metilico di alcuni cloruri;

nota di ROBERTO SALVADORI.

(*Giunta il 12 dicembre 1895*).

Pochissimi lavori sono stati eseguiti sin qui per indagare se e come il grado di dissociazione elettrolitica varii col variare della temperatura della soluzione. Ordinariamente si ammette che aumenti visto che in generale aumenta la conducibilità elettrica delle soluzioni col crescere della temperatura, ma prove dirette ce ne sono poche. Io non ricordo che un recentissimo lavoro di Jahn [1] il quale basandosi sopra le esperienze fatte sotto la sua direzione da E. Schröder mostrò che per i primi sei acidi monocarbossilici della serie grassa satura cresce sì colla temperatura la conducibilità elettrica ed il valore $\mu\infty$, ma si mantiene quasi invariata la costante K, o in altri termini il grado di dissociazione non varia, cosicchè l'aumento di conducibilità altro non vorrebbe significare che la diminuzione degli ostàcoli al libero movimento degli joni.

Vi sono però dei casi in cui sembrerebbe che la dissociazione elettrolitica diminuisse coll'aumentare della temperatura. È stato osservato che alcune sostanze in soluzione presentano una conducibilità massima per una determinata termperatura, oltrepassata la quale la conducibilità stessa decresce. L'Arrhenius [2] potè anzi

[1] Zeitschr. für physikalische Chemie XVI, pag. 72, 1895: " Ueber die Abhängigkeit des Dissociationzüstandes einigen Saüren der Fettreihe von der Temperatur ".

[2] Zeitschr. für physikalische Chemie 1, pag. 631, 1887.

dimostrare esser questo un fatto assai generale e prevedibile a priori, mentre prima si credeva che vi fosse differenza essenziale tra la conducibilità elettrica e quella metallica, che la prima aumentava sempre coll'aumentare della temperatura, mentre il contrario accadeva per la seconda. L'Arrhenius fece vedere come, conoscendo il calore di dissociazione di un ettrolite e il suo grado di dissociazione si possa prevedere a quale temperatura si avrà il massimo di conducibilità ed infatti per l'acido fosforico e ipofosforoso, d'accordo con ciò che il suo calcolo aveva preveduto ottenne un massimo di conducibità a 75^0 per il secondo, a 55^0 per il primo; e disse inoltre che probabilmente per alcuni sali poco dissociati sarebbe stato possibile di constatare esperimentalmente questo massimo, mentre per quelli molto dissociati esso si trova per solito al di là delle temperature accessibili all'esperienza.

Più tardi P. Sack [1] constatò un fatto analogo per le soluzioni di solfato di rame. In questi tre casi che credo essere i soli, giacchè R. J. Holland [2] nelle sue esperienze sulle soluzioni di cloruro ramico non potè raggiungere esperimentalmente il massimo, la diminuzione di conducibilità secondo la teoria stessa che l'ha prevista, indicherebbe un regresso nella dissociazione elettrolitica, ma prove sperimentali non vi sono, vale a dire non è stato calcolato nè il grado di dissociazione $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ nè la costante K. Vi sono poi altri fenomeni che riguardano alcuni sali colorati in soluzione che starebbero ad indicare come in qualche caso con l'aumentare della temperatura possa diminuire la dissociazione: così ad esempio noi abbiamo il cloruro di cobalto che in soluzione acquosa è di color rosso, colore che si mantiene anche per diluizioni assai forti, cosicchè si ammette colorato in rosso il suo jone. Ora se si riscalda la soluzione di cloruro di cobalto si nota che il colore rosso tende a passare e può anche addirittura passare al bleù se la temperatura è sufficientemente elevata e le soluzioni concentrate.

Ora il color bleù lo possiede il cloruro di cobalto anidro e in soluzione nell'alcool etilico. Il fenomeno secondo la teoria della dissociazione elettrolitica si spiegherebbe appunto ammettendo che

(1) Wiedem. Ann. **43**, 212-224, 1891,

(2) Wiedem. Ann. **50**, 255-260, 1893.

coll'aumentare della temperatura diminuisce la dissociazione, e quindi si formano di mano in mano dei composti meno dissociati bleù e diminuiscono perciò i cobaltojoni rossi: e fenomeni analoghi presentano le soluzioni dei cloruri di rame, gialle-verdastre se concentrate, verde-bleù molto diluite; le soluzioni verde-bleù scaldate assumono una tinta giallognola: così pure per le soluzioni di cloruro di nichel ed anche per quelle di cloruro di manganese l'aumento di temperatura agisce nello stesso senso che l'aumento nella concentrazione, in altri termini sembra far diminuire invece che far crescere il grado di dissociazione elettrolitica.

Per consiglio del Prof. Nasini ho intrapreso lo studio di tali questioni ed ho incominciato dall'esaminare i cloruri di cobalto, nichel, rame, manganese.

Riservandomi di esperimentare sulla conducibilità elettrica di questi sali a temperature diverse ho voluto determinare il punto di ebullizione e di congelamento delle loro soluzioni acquose allo scopo di stabilire intanto a questo modo il grado di dissociazione: se l'ipotesi che la variazione di colorazione dipenda dalla dissociazione elettrolitica è vera si dovrebbe trovare una dissociazione diversa col metodo ebullioscopico e con quello crioscopico.

Ho fatto una serie di esperienze ebullioscopiche sulle soluzioni di questi cloruri, nell'alcool metilico; giacchè questo solvente come risulta principalmente dalle esperienze di G. Carrara ([1]) mostra una fortissima analogia coll'acqua per il suo potere dissociante.

Così, per limitarmi ai corpi da me studiati: il cloruro di cobalto in soluzione metilica molto diluita ha una colorazione che ricorda assai quella della soluzione acquosa, mentre le soluzioni in alcool etilico anche diluite sono nettamente bleù. Credo che queste ricerche estese e continuate, applicando alle soluzioni dei cloruri o degli altri sali anche i mezzi di investigazione ottici potranno portare un utile contributo alla teoria della dissociazione elettrolitica e nel tempo stesso alla questione tanto dibattuta della variazione di colorazione dei sali di cobalto, di nichel, di rame etc.

È noto come i cloruri da me esaminati, cioè quelli di cobalto, nichel, rame, manganese, contraggano con l'acqua delle combina-

([1]) Gazz. chim. ital. XXIV. II, 1894. " Dissociazione elettrolitica o legge della diluizione nei solventi organici ".

zioni assai stabili e che a queste combinazioni nella maggior parte dei trattati si attribuiscono le colorazioni diverse che presentano i sali stessi e le loro soluzioni.

L' apparato di cui mi servii nella determinazione dei punti di ebullizione è quello di Beckmann ([1]) ccl mantello di vetro.

Per i punti di congelamento adoperai il solito apparecchio. I termometri sono quelli pure del Beckmann divisi in centesimi di grado.

Ebbi cura speciale che le sostanze adoperate per le determinazioni con alcool oltre, all'esser pure, fossero prive affatto di acqua.

L'alcool metilico proveniente da Kahlbaum, lo lasciai per circa 12 ore sul solfato di rame anidro; distillato lo lasciai per altre 12 ore circa sull'ossido di bario, ottenni così un alcool che bolliva tra 65°,7-66° alla pressione di 755 mm. (temperatura 21°). Conservai l'alcool in recipienti a tenuta perfetta e in ambiente secco. L'alcool così ottenuto non era affatto privo di acetone, ma trascurai di rettificarlo maggiormente sì per la piccolissima quantità che ve n'era contenutà, sì per la poca influenza che avrebbe avuto nelle mie esperienze.

Quanto ai cloruri essi presentavano alcune difficoltà per averli perfettamente anidri. Dovetti perciò essiccarli in corrente di acido cloridrico in un apparato di Liebig opportunamente modificato dal dottor Anderlini in modo da poter introdurre una sostanza entro una navicella, e coll'aiuto di due rubinetti poter sospendere l'azione dell' acido cloridrico, scacciarlo con una corrente di aria secca e pesarla comodamente.

Nell'ottenerli anidri cambiavano gradatamente di colore: il cloruro di cobalto, rosso con tutte le sue molecole di acqua di cristallizzazione, già a 100° diventava celeste; messo a seccare allora in corrente di acido cloridrico alla temperatura di 140° passava gradatamente al bleù grigio. Quello di nichel passava dal verde scuro al giallo mattone a 100° e al giallo scuro a 140°. Quello di manganese dal roseo passava al bianco leggermente carnicino a 140°. Quello di rame, dal verde azzurro passava al verde celeste a 100° e al bruno marrone alla temperatura di 140° in corrente di acido cloridrico, ed era il più facile ad ottenersi anidro, mentre

([1]) Zeitschr. für physikalische Chemie 8, pag. 223, 1891. " Zür Praxis der Bestimmung... ".

maggiori difficoltà presentavano i cloruri di nichel e manganese.

I cloruri provenivano dalla fabbrica Kahlbaum; esenti di impurenzze, e anidri erano perfettamente corrispondenti alla formula $CoCl_2$; $MnCl_2$; $NiCl_2$; $CuCl_2$ come constatai mediante determinazioni di cloro.

Gr. 0,2600 di cloruro di nichel diedero gr. 0,5694 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	54,24	54,69

Gr. 0,1860 di cloruro di cobalto diedero gr. 0,4076 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	54,20	54,61

Gr. 0,2156 di cloruro di manganese diedero gr. 0,4874 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	56	56,3

Gr. 0,2270 di cloruro di rame diedero gr. 0,4849 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
Cl=	52,80	52,98

Data la grande difficoltà di averli anidri non meno difficile si presentava il compito dell'introduzione di essi nell'apparato a ebullizione.

Rimediai a ciò facendo una soluzione assai concentrata a titolo noto di ciascun cloruro; e mediante una pipetta a tubo capillare, introduceva volta per volta quantità determinate di queste soluzioni concentrate. Dalla quantità di alcool contenute nell'apparato a ebollizione e dalla quantità di soluzione introdotta determlnavo la concentrazione della soluzione in esperimento.

Le osservazioni termometriche erano fatte contemporaneamente alle barometriche : e raggiunto la temperatura costante di ebollizione segnavo anche la pressione corrispondente, per far le dovute correzioni se durante l'esperienza avesse cambiato. I valori degli

innalzamenti termometrici dati nelle tabelle sono quelli corretti rispetto alla pressione.

Già il Baroni ([1]) notò l'influenza grandissima della pressione sul punto di ebollizione e in una seconda memoria ([2]) determinò così empiricamente per il benzolo la variazione del punto di ebollizione per ogni decimillimetro di pressione e trovò che esso variava di 0,004—0,0045 di grado.

Avendo dovuto sperimentare anch'io a pressione differenti (da 740 a 766) determinai in 25 esperienze la variazione del punto di ebollizione dell' alcool metilico rispetto alla pressione e trovai in media il numero 0,0035 di grado per ogni decimillimetro.

Il peso molecolare lo determinai colla nota formula :

$$M = \frac{\text{Costan.}}{\Delta}$$

dove Δ è il coefficiente di innalzamento. La costante quindi :

$$\text{Cost} = M\Delta.$$

Inoltre colla costante trovata per ogni singola concentrazione determinai il grado α di dissociazione colla formula :

$$i = 1 + \alpha(K-1)$$

da cui

$$\alpha = \frac{i-1}{K-1}$$

dove i è il rapporto fra la costante trovata e la costante teorica; e K è il numero degli joni in cui si scinderebbe la molecola ; in questo caso ho posto $K = 3$.

Credetti opportuno incominciare colla determinazione della costante dell'alcool metilico che mi aveva nel modo soprascritto preparato; sia perchè non affatto privo di acetone; sia perchè questa costante è un poco differente a seconda dei diversi sperimentatori.

Il Paal ([3]) la determinò dal calore di vaporizzazione e trovò per

([1]) Questa Gazz. chim. ital. XXII, I, 267.

([2]) „ „ „ „ „ II, 249.

([3]) Berichte XXV, 1892, I. 1592.

costante il numero 8,8. Parisech e Sulle (¹) riportano che il van't Hoff determinando la costante dal calore di vaporizzazione trovò 8,71, mentre essi trovarono con la benzaldeide 8,8; anilina 9,9; dimetilanilina 9,3; però essi sono indotti ad ammettere il valore medio di 9,20.

Armin Kerler (²) determinò la costante con l'acetanilide e dedusse il valore medio di 8,725.

Io determinai la costante impiegando l'urea e la naftalina; in generale ebbi valori un po' più elevati colla naftalina che con l'urea; ma in media per l'alcool di cui disponeva trovai il valore 9,28.

I risultati delle determinazioni furono:

con l'urea		con la naftalina	
concentrazione	costante	coucentraziona	costante
0,91	9,06	1,83	9,04
1,48	9,30	2,03	9,39
1,69	9,06	2,89	9,34
2,06	9,00	3,25	9,80
2,82	9,18	3,92	9,34
2,63	9,00	4,36	9,60
media	9,10	media	9,46

da cui ebbi in media la costante 9,28.

Ogni singola determinazione durava non meno di $^3/_4$ d'ora e non sospendevo l'ebollizione se non quando il termometro rimaneva costante per circa cinque minuti.

Nelle tavole seguenti ho raccolto i risultati delle mie esperienze.

Feci alcune determinazioni sul cloruro mercurico per vedere se i numeri ottenuti con l'alcool metilico stavano in una certa relazione con quelli ottenuti dal Beckmann (³) con soluzioni acquose.

(¹) Berichte XXVI, 1410, 1893.

(²) Armin Kerler, Inaugural-Dissertation-Erlangen.

(³) Zeitschrift für physikalische Chemie 6, 453, 1890.

Soluzioni in alcool metilico.

Costante = 9,28.

Cloruro di cobalto.

Peso molecolare = 130.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coeffi. di innalz.	Innalzamento molecolare	Peso molec.	Diff.	*i*	α
1,95	0°,19	0,097	11,61	95,67	35	1,26	0,18
2,86	0 ,25	0,087	11.31	106,66	21	1,22	0,11
3,52	0 ,29	0,082	10,66	113,00	15	1,15	0,07
0,86	0 ,09	0,10	13	92,80	40	1,40	0,20
1,88	0 ,18	0,095	12,35	98,22	32	1,23	0,16
1,93	0 ,25	0,086	11,05	109	19	1,19	0,09
1,02	0 ,11	0,10	13	92,80	40	1,40	0,20
2,46	0 ,21	0,085	11,05	109	19	1,19	0,09
4,02	0 ,31	0,077	10	120,52	7	1,08	0,04
0,32	0 ,04	0,125	17,81	67,73	92	1,92	0,46
0,40	0 ,04	0,102	13,56	89,23	66	1,46	0,23
0,9	0 ,09	0,10	13	92,80	40	1,40	0,20

Soluzioni in alcool metilico.

Costante = 9,28.

Cloruro di nichel.

Peso molecolare = 129,34.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coeffi. di innalz.	Innalzamento molecolare	Peso molec.	Diff.	*i*	α
0,85	0°,12	0,14	18,10	66,50	95	1,94	0,47
1,47	0 ,20	0,186	17,59	68,23	89	1,91	0,45
2,07	0 ,26	0,125	16,16	74,24	74	1,74	0,37
0,55	0 ,08	0,143	18,85	64	101	2,03	0,51
1,44	0 ,18	0,13	16,81	71,30	81	1,81	0,41
2,49	0 ,30	0,12	15,52	77,33	67	1,67	0,34
1,38	0 ,17	0,13	16,81	71,30	81	1,81	0,40
2,60	0 ,27	0,12	14,22	84,33	53	1,53	0,27
3,38	0 ,36	0,108	13,97	85,91	50	1,50	0,25
6,25	0 ,58	0,092	11,3	103	25	1,22	0,11
8,9	0 ,87	0,092	11,3	103	25	1,22	0,11

Soluzioni in alcool metilico.

Costante = *9,28.*

Cloruro di manganese.

Peso molecolare = *125.8.*

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coeffi. di innalz.	Innalzamento molecolare	Peso molec.	Diff.	i	α
1,15	0°,13	0,12	15,09	77,33	62	1,63	0,31
2,19	0 ,23	0,105	13,21	88,38	50	1,42	0,21
3,49	0 ,35	0,100	12,58	92,80	35	1,38	0,19
0,98	0 ,13	0,14	17,61	66	89	1,90	0,45
1,96	0 ,25	0,13	16,35	71,38	76	1,76	0,38
3,08	0 ,33	0,109	13,83	84,36	49	1,49	0,25
1,59	0 ,18	0,113	14,34	81	54	1,54	0,27
2,50	0 ,27	0,109	13,83	84	49	1,49	0,26
3,69	0 ,33	0,089	11,52	100	25	1,24	0,62

Soluzioni in alcool metilico.

Costante = 9,28.

Cloruro di rame.

Peso molecolare = 134.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coeff. di innalz.	Innalzamento molecolare	Peso molec.	Diff.	*i*	α
1,12	0°,09	0,0819	11,37	109,3	22	1,22	0,11
2,41	0 ,19	0,0812	10,85	114,56	17	1,17	0,08
4,08	0 ,33	0,08	10,72	116	15	1,15	0,07
0,93	0 ,08	0,086	11,52	107,9	24	1,24	0,12
1.83	0 ,15	0,0819	10,97	113,3	18	1,18	0,09
2,98	0 ,24	0,0805	10,78	115,27	16	1,16	0.09
1,01	0 ,08	0,084	11,39	110	21	1,23	0,11
2,31	0 ,19	0,082	10,88	113	18	1,17	0,09
4,30	0 ,34	0,08	10,72	116	15	1,15	0,06
1,10	0 ,09	0,0818	10,96	113,44	18	1,18	0,09
3,81	0 ,30	0,080	10,72	116	15	1,15	0,08

Soluzioni in alcool metilico.

Costante = 9,28.

Cloruro di mercurio.

Peso molecolare = 276.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coeff. di innalz.	Innalzamento molecolare	Peso molec.	Diff.	*i*	α
0,99	0,05	0,049	13,27	189,59	48	1,43	0,21
2,03	0,09	0,044	12,12	210,99	29	1,28	0,19
3,15	0,13	0,0415	11,24	228,6	21	1,21	0,10
1,10	0,05	0,0454	12,80	204,4	82	1,32	0,16
2,24	0,10	0,0445	12,03	209	30	1,80	0,15
8,87	0,13	0,040	10,84	232	16	1,02	0,08
1,28	0,06	0,043	12,46	200	35	1,34	0,17
2,57	0,11	0,042	11,38	220	22	1,23	0,11
3,96	0,15	0,039	10,56	287,9	13	1,14	0.07
1,23	0,05	0,0467	12,11	207	30	1,30	0,15
2,25	0,10	0,0444	12,03	209	29	1,30	0,15
3,49	0,14	0,04	10,84	232	16	1,17	0,08
4,89	0,18	0,038	10,20	259	8	1,02	0,04
9,92	0,35	0,0357	9,67	260	4	1,04	0,02
15,42	0,55	0,035	9,48	265	2	1,02	0,01
20,72	0,755	0,0345	9,84	264	0,7	1,01	0,00

Soluzioni acquose.

Punto di ebullizione.

Costante = 5,2.

Cloruro di cobalto.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare	*i*	α grado di dissociazione
0,80	0°,21	0,137	17,81	37,96	3,42	
2,23	0 ,30	0,130	17,68	38,23	3,37	
4,56	0 ,58	0,127	16,51	40,94	3,17	
7,88	1 ,00	0,126	16,38	41,27	3,15	

Cloruro di nichel.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare	*i*	α grado di dissociazione
0,97	0°,09	0,0979	12,66	53,10	2,43	0,72
2,86	0 ,30	0,104	13,45	50	2,59	0,79
6,14	0 ,67	0,1099	14,21	47,31	2,73	0,86
9,78	1 ,17	0,12	15,52	43,33	2,98	0,99

Cloruro di manganese.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare	*i*	α grado di dissociazione
1,31	0°,12	0,0966	11,52	56,76	2,21	0,61
3,69	0 ,39	0,1057	13,29	49,19	2,55	0,78
7,66	0 ,82	0,1070	13,46	48,61	2,59	0,79
12,89	1 ,43	0,1113	14	46,72	2,69	0,85

Cloruro di rame.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare	*i*	α grado di dissociazione
1,42	0°,12	0,0845	11,32	61,53	2,18	0,59
3,12	0 ,28	0,0929	12,44	55,97	2,38	0,69
5,22	0 ,48	0,0912	12,31	56,18	2,37	0,68
7,11	0 ,64	0,09	12,06	57,77	2,32	0,66

Soluzioni acquose.

Punto di congelamento.

Costante = 18,5.

Cloruro di cobalto.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare	i	α grado di dissociazione
1,05	0°,44	0,4185	54,40	44,20	2,94	0,97
2,54	1 ,06	0,4182	54,36	44,28	2,94	0,97
4,85	2 ,03	0,4184	54,39	44,22	2,24	0,97
6,99	2 ,95	0,422	54,60	44,05	2,95	0,97
Cloruro di nichel.						
0,675	0°,30	0,414	53,54	44,68	2,89	0,95
2,04	0 ,85	0,415	53,67	44,57	2,90	0,95
4,85	2 ,06	0,425	54,96	43,54	2,96	0,98
9,43	3 ,94	0,12	54,32	44,05	2,93	0,97
Cloruro di manganese.						
1,23	0°,54	0,43	54,09	43,26	2,93	0,96
3,21	1 ,40	0,435	54,72	42,52	2,96	0,98
6,07	2 ,73	0,44	55	42	2,96	0,98
11,40	4 ,90	0,42	54,09	43	2,93	0,96
Cloruro di rame.						
0,58	0°,58	0,414	55,47	44,68	2,99	0,99
1,63	0 ,66	0,409	54,80	45,23	2,96	0,98
5,03	2 ,00	0,400	53,60	46	2,90	0,95
6,34	2 ,55	0,405	54,27	45,67	2,93	0,97
7,55	3 ,11	0,410	54,94	45,12	2,97	0,98

Esaminando i numeri raccolti nella prima tabella si vede subito che realmente il grado di dissociazione è maggiore al punto di congelamento che non al punto di ebollizione delle soluzioni, il che confermerebbe splendidamente ciò che la teoria della dissociazione elettrolitica applicata alla colorazione delle soluzioni fa prevedere. Ciò risulta in modo speciale pel cloruro di manganese e per quello di rame. Per il cloruro di cobalto si noterebbe il fatto speciale che i valori di *i* sono maggiori di *3* ossia si ha un numero maggiore di quello che dovrebbe ottenersi anche se la dissociazione fosse completa.

Io non credo che per ora, sino a che saranno state fatte nuove esperienze, si possa attribuire a questo risultato una tale importanza da motivare delle considerazioni teoriche.

Si tratta in fondo di differenze non molto grandi dal valore di *3* e che si manifestano in modo più evidente solo per le soluzioni più diluito, cosicchè non si può escludere che esse debbansi ascrivere agli errori di osservazione, e che in realtà il cloruro di cobalto sia egualmente dissociato nella soluzione acquosa al punto di congelamento e al punto di ebollizione: bisognerebbe ammettere in tal caso o che una diminuzione avvertibile nella dissociazione elettrolitica, avvenisse soltanto a temperature più elevate di quella del punto di ebollizione, o che la variazione del colore delle soluzioni fosse reazione più squisita per dimostrarla, che non la variazione nelle costanti crioscopiche, e ciò non avrebbe nulla di strano. Le misure spettrofotometriche e quelle della conducibilità elettrica potranno risolvere la questione.

Del resto anche per il cloruro di calcio lo Schlamp [1] trovò al punto di ebollizione dello soluzioni acquose un valore per *i* maggiore di 3. E non è a credersi che queste anomalie si possano spiegare ammettendo che il solvente contragga combinazioui con la sostanza disciolta. Nella ipotesi che al punto di ebollizione le molecole di $CoCl_2$ si uniscano con le 6 di acqua i valori degli innalzamenti molecolari o conseguentemente di *i* non diminuiscono che di pochissimo come mostra il seguente specchietto: dove gli innalzamenti molecolari furono determinati colla formula [2]:

$$J'm + n18 = Jm - \frac{tn}{100}18 = Jm - 0{,}18tn$$

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie **14**, 294, 1890.

(2) Gazz. chim. ital. XX, 294, 1890.

in cui $J'm + n18$ sarebbe il nuovo innalzamento molecolare supponendo $n = 6$ cioè che il cloruro di cobalto si combini con sei molecole di acqua : t sarebbe l'innalzamento termometrico.

	Innalzamento molecolare	Valore di i
I.	17,68	3,40
II.	17,25	3,33
III.	15,87	3,06
IV.	15,38	2,96

La sola ipotesi che potrebbe spiegare queste anomalie sarebbe quella di supporre che avvenisse una dissociazione idrolitica per cui si formasse acido cloridrico che si dissocierebbe poi elettroliticamente.

Un comportamento assai strano è quello che presentano il cloruro di nichel e il cloruro di manganese: cioè per questi i valori di i e di α crescono col crescere della concentrazione.

La dissociazione elettrolitica aumenterebbe di mano in mano che la soluzione si fa più concentrata; in altri termini l'aumento della concentrazione agirebbe nello stesso senso che l'aumento della temperatura. Ma se si può comprendere facilmente che tale azione possa essere esercitata dall'aumento della temperatura per sostanze che sviluppano calore decomponendosi è difficile invece a comprendersi come in tal modo possa agire l'aumento della concentrazione, il quale facendo avvicinare più le molecole, o gli joni dovrebbe in qualunque caso rendere anzi più difficile la dissociazione; a meno che non si ammettano degli speciali equilibrii fra gli joni stessi e le molecole più o meno complesse dei cloruri, cosicchè la dissociazione elettrolitica fosse più facile in presenza delle molecole più semplici. Che il progressivo aumento nella costante molecolare sia dovuta ad errori di osservazione non è molto probabile, poichè per le soluzioni dei cloruri di cobalto e di rame questo fatto non si riscontra.

Piuttosto sarebbe a credersi che le soluzioni più diluite bollendo in presenza dell'aria fossero più alterabili delle concentrate per la formazione di un sale basico che si precipitasse. Ho fatto delle esperienze in proposito ed ho visto che in realtà le soluzioni più diluite di cloruro di nichel danno intorbidamento per ebollizione

prolungata, mentre quelle concentrate no o molto meno; ora l'intorbidamento è assai piccolo, ma anche l'innalzamento molecolare è piccolissimo per le due prime concentrazioni [1].

Per le soluzioni nell'alcool metilico si osserva che il grado di dissociazione è assai minore specialmente per il cloruro di cobalto che è invece il più dissociato nell'acqua, e per il cloruro di rame. Tenendo conto della colorazione delle soluzioni di cloruro di cobalto nell'alcool metilico sarebbe stato a prevedersi invece che anche in questo solvente la dissociazione dovesse essere molto progredita.

Ad ogni modo tenuto conto dell'azione dissociante dell'alcool metilico sarebbe stato a prevedere un maggior grado di dissociazione; almeno ciò si osserva quando si compara la conducibilità della soluzione acquosa e metilica: la sua azione più dissociante si manifesta a concentrazioni assai più deboli.

È rilevante poi la dissociazione del cloruro mercurico in soluzione metilica, tanto che è superiore a quella in soluzione acquosa al punto di ebollizione dove anzi parrebbe avvenissero degli aggregati; come pure è maggiore della dissociazione in alcool etilico come si vede dal seguente specchietto, in cui i risultati furono determinati dai valori dati dal Beckmann nel Zeitschr. für physik. Chemie 6, 253, 1890.

In soluzione acquosa		In soluzione etilica	
concentrazione	valori di i	concentrazione	valori di i
4,35	0,96	5,95	1,02
8,68	0,95	11,46	1,02
13,42	0,91	17,40	1,01
19,93	0,85	30,08	1,00

Mentre in soluzione acquosa alla temperatura di 0° la dissociazione è quasi nulla essendo il valore di $i = 1,02$ come rilevasi dalle esperienze di Raoult [2].

Certo è che l'azione dissociante del solvente varia da sostanza

[1] Debbo notare a questo punto, di aver tentato di sperimentare anche sulle soluzioni metiliche di solfato di rame anidro (colorate in verde); ma non ho potuto concludere niente, perchè si depositano, con l'ebullizione dei cristalli bianco-verdastri, che mi propongo di studiare.

[2] Ostwald, I volume.

a sostanza, giacchè si vede che mentre tutti questi cloruri sono quasi egualmente dissociati nell'acqua lo sono invece in grado assai diverso nell'alcool metilico.

È interessante notare come i risultati, in questo ordine di esperienze, siano qualche volta differenti a seconda degli sperimentatori.

Armin Kerler [1] trova costantemente diminuzione per tutte le soluzioni metiliche ed etiliche dei sali da esso adoperati.

Dalle esperienze del Wöclfer [2] invece risulta costantemente un aumento del peso molecolare con l'aumento della concentrazione.

Lo Schlamp [3] sperimentò con soluzioni acquose e trova in alcuni casi aumenti, in altri diminuzioni; per le soluzioni propiliche però trovò costantemente un aumento nel peso molecolare aumentando la concentrazione.

Così pure il Beckmann [4] e il Baroni [5] sperimentando il primo con soluzioni alcooliche, acquose o in altri solventi; il secondo con soluzioni acquose trovano in alcuni casi aumenti, in altri diminuzione del peso molecolare coll'aumeutare della concentrazione delle soluzioni.

Comunque sia mi pare che con questa prima nota resta stabilito che i cloruri di rame, nichel, manganese ed anche quello di cobalto sono più dissociati alla temperatura di 0° che alla temperatura di 100° in soluzione acquosa, il che si accorda assai bene col fenomeno della variazione di colorazione coll' aumento della temperatura, e presso a poco, fatta eccezione per il cloruro di cobalto sono egualmente dissociati alla stessa temperatura: che nell'alcool metilico la dissociazione è assai piccola: è quasi nulla per i cloruri di rame e cobalto, manganese; mentre è rilevante per il cloruro di nichel.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1895.

---

(1) Opera citata.

(2) " Ueber die Erhöhung des Siedepunktes von absolutem Alkool durch Lösung einiger Salze. J. Wöclfer, Inaugural - Dissertation - Halle.

(3) Opera citata.

(4) Opera citata.

(5) " "

Sopra il comportamento crioscopico e la composizione di alcuni acetati di basi deboli;

nota di I. ZOPPELLARI.

(Giunta il 12 gennaio 1895).

Il dottor Ghira [1] pubblicò un suo studio fatto in questo Istituto sopra il comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli, tanto in soluzione benzolica quanto in soluzione acquosa. Gli acetati esaminati sono quelli di anilina, piridina, dietilanilina, nicotina, chinolina, propilammina, allilammina, trietilammina, diisoamilammina, diisobutilammina, dietilammina, piperidina, ed inoltre riportò le esperienze eseguite pure in questo Laboratorio dal dottor Zecchini sull'acetato di coniina. Di questi acetati soltanto quelli di diisoamilammina, diisobutilammina, dietilammina, piperidina e coniina sono solidi, mentre gli altri sono tutti liquidi.

I risultati delle esperienze in soluzione benzolica danno in generale per quelli liquidi numeri pressochè normali, eccetto per quelli di anilina e dietilanilina che in soluzione diluita danno dei valori assai elevati; per quelli solidi invece si notano dei valori molto piccoli.

Riporto i risultati ottenuti da questi acetati solidi in soluzione benzolica.

Acetato di diisoamilammina.

Concentr.	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbassamento molecolare per $NH(C_5H_{11})_2C_2H_4O_2$	$NH(C_5H_{11})_2(C_2H_4O_2)_2$	$(NH(C_5H_{11})_2C_2H_4O_2)_2$
0,3201	0°,05	0,1562	33,89	43,26	67,78
0,5055	0 ,07	0,1384	30,33	38,33	60,06
1,3190	0 ,16	0,1213	26,32	33,60	52,64

Acetato di diisobutilammina.

			Abbassamento molecolare per $NH(C_4H_9)_2C_2H_4O_2$	$NH(C_4H_9)_2(C_2H_4O_2)_2$	$(NH(C_4H_9)_2C_2H_4O_2)_2$
0,3720	0°,09	0,2419	45,72	60,23	91,44
0,8104	0 ,19	0,2344	44,30	58,36	88,60
1,6926	0 ,36	0,2126	40,18	52,93	80,36

(1) Gazz. chim. anno 1893, pag. 841 e Gazz. chim. anno 1893, vol. II, pag. 598.

Acetato di dietilammina.

			Abbassamento molecolare per		
			$NH(C_2H_5)_2C_2H_4O_2$	$NH(C_2H_5)_2(C_2H_4O_2)_2$	$(NH(C_2H_5)_2C_2H_4O_2)_2$
3,047	0°,47	0,1549	20,54	31,33	41,08
6,047	0 ,88	0,1455	19,35	29,53	38,70

Acetato di piperidina.

			Abbassamento molecolare per		
			$C_5H_{11}N \cdot C_2H_4O_2$	$C_5H_{11}N \cdot (C_2H_4O_2)_2$	$(C_5H_{11}N \cdot C_2H_4O_2)_2$
0,8036	0°,11	0,1368	19,83	28,04	39,66
1,4840	0 ,18	0,1212	17,17	24,84	35,14
2,4330	0 ,13	0,0534	7,75	10,95	14,90

Acetato di coniina.

			Abbassamento molecolare per		
			$C_8H_{17}N \cdot C_2H_4O_2$	$C_8H_{17}N \cdot (C_2H_{11}O_2)_2$	$(C_{18}H_{17}N \cdot C_2H_4O_2)_2$
2,441	0°,32	0,1311	24,51	32,38	49,02
4,883	0 ,64	0,1311	24,51	32,38	49,02

L'autore credette dapprima che il fatto di questi abbassamenti molecolari così piccoli in generale, dovesse esser in stretto legame con la facoltà di cristallizzare; ma poi studiando l'acetato di trietilammina che è liquido, e visto che anche per questo si notavano degli abbassamenti più piccoli del normale credette d'abbandonare l'ipotesi; e così pure dalle esperienze fatte escluse che si trattasse di soluzioni solide.

Concludendo l' ultima sua nota ammise che il comportamento crioscopico degli acetati nel benzolo stess in stretto rapporto coll'euergia delle basi , ed anzi fosse da ritenersi che si potrà avere da questo un buon criterio per giudicarne.

Una spiegazione possibile di questo comportamento poteva essere, in qualche caso, l'esistenza di acetati di basi monoacide costituite da due molecole di acido acetico ed una di base.

Questo fatto non si poteva escludere a priori trattandosi di basi

organiche complesse e di energia diversa le quali in presenza di acidi deboli potevano dar luogo ad acetati che contenessero una molecola di acido acetico in più. Ed in questo caso i piccoli abbassamenti molecolari osservati avrebbero trovato una possibile spiegazione nella maggior grandezza della molecola. Mi sembrò adunque di un certo interesse lo studio analitico di questi acetati. L'esame di questi sali preparati direttamente dalla base e dall'acido perfettamente privi di acqua presenta qualche difficoltà dipendente dal fatto che anche pesando con tutta esattezza l'acido e la base in proporzioni equimolecolari, quando si tratta di mescolarli per aver il sale, avviene la solidificazione parziale della massa e per conseguenza può rimaner il dubbio che il miscuglio non sia perfetto e che rimanga per conseguenza qualche traccia di base non solidificata. Ho evitato questo inconveniente prima aggiungendo un piccolo eccesso di acido che non andava al di là del 5 % e poi cercando di avere miscugli omogenei purificando il prodotto per compressione sotto il torchio, ponendo poi il prodotto ottenuto perfettamente bianco nel vuoto sulla calce. Gli acetati analizzati sono i seguenti, alcuni dei quali essendo nuovi, riporto più innanzi i risultati delle determinazioni crioscopiche da me fatte.

Acetato di piperidina. — La base proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino ed è stata rettificata o seccata. Bolliva alla temperatura di 105°-106° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 761,4 ridotta a 0°. Il sale è bianco, cristallino, moltissimo deliquescente, e fonde a 106°.

L'analisi diede i valori seguenti :

I. gr. 0,3156 di sostanza fornirono gr. 0,6676 di anidride carbonica e gr. 0,2950 di acqua.

II. gr. 0,3256 di sostanza fornirono gr. 0,6894 di anidride carbonica e gr. 0,3050 di acqua.

Da cui per cento si ha :

	trovato		calcolato per	calcolato per
	I.	II.	$C_5H_{11}N \cdot C_2H_4O_2$	$C_5H_{11}N \cdot (C_2H_4O_2)_2$
C	57,66	57,73	57,93	52,68
H	10,36	10,38	10,34	9,26

Acetato di disoamilammina. — La base proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva a 107° (co-

lonna nel vapore) alla pressione di mm. 761,5 (ridotta a 0°). Il sale è bianco non molto deliquescente e fonde fra 92°-93°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2718 di sostanza diedero gr. 0,6630 di anidride carbonica e gr. 0,3130 di acqua.

II. gr. 0,2916 di sostanza diedero gr. 0,7116 di anidride carbonica e gr. 0,3252 di acqua.

Da cui si ha:

	trovato		calcolato per	calcolato per
	I.	II.	$NH(C_5H_{11})_2C_2H_4O_2$	$NH(C_5H_{11})_2(C_2H_4O_2)_2$
C	66,55	66,55	66,35	60,64
H	12,79	12,39	12,42	11,19

Acetato di diisobutilammina. — La base proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva fra 136°-137° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 758,5 ridotta a 0°. Il sale è in cristalli bianchi non molto deliquescenti. Esso fonde a 86°.

L'analisi diede i valori seguenti:

I. gr. 0,2686 di sostanza diedero gr. 0,6238 di anidride carbonica e gr. 0,2982 di acqua.

II. gr. 0,2218 di sostanza diedero gr. 0,5146 di anidride carbonica e gr. 0,2162 di acqua.

Da cui si ha:

	trovato		calcolato per	calcolato per
	I.	II.	$C_8H_{19}N . C_2H_4O_2$	$C_8H_{19}N . (C_2H_4O_2)_2$
C	63,33	63,27	63,49	57,89
H	12,33	12,28	12,17	10,44

Acetato di coniina.—La base è stata ottenuta dal rispettivo cloridrato che proveniva dalla fabbrica di Merck. La coniina così avuta era un po' colorata, ma poi mediante nuova distillazione in corrente di idrogeno la ottenni perfettamente incolora. Essa bolliva fra 163°-164° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 758,5 (ridotta a 0°). Il sale è bianco, cristallino fortemente igroscopico; esso fonde fra 55°-56°.

I risultati analitici sono i seguenti:

I. gr. 0,2430 di sostanza diedero gr. 0,5736 di anidride carbonica e gr. 0,2532 di acqua.

II. gr. 0,2766 di sostanza diedero gr. 0,6348 di anidride carbonica e gr. 0,2766 di acqua.

Da cui si ottiene per cento :

	trovato		calcolato per	calcolato per
	I.	II.	$C_8H_{17}N \cdot C_2H_4O_2$	$C_8H_{17}N \cdot (C_2H_4O_2)_2$
C	64,37	64,22	64,17	58,29
H	11,57	11,39	11,23	10,28

Acetato di dipropilammina.—La base proveniva da Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva fra 108°-109° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 766,5 (ridotta a 0°). Il sale è bianco cristallino fortemente igroscopico; esso fonde fra 57°-59°.

Acetato di fenilidrazina. — La base proveniva da Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva a 234°,4 (corretta) alla pressione di mm. 759,2 (ridotta a 0°). Il sale è in cristalli bianco-giallastri, che poi facilmente si colorano in rosso. Esso fonde fra 68°-69°.

I risultati analitici ottenuti sono i seguenti :

I. gr. 0,3024 di sostanza diedero gr. 0,5798 di anidride carbonica e gr. 0,1902 di acqua.

II. gr. 0,2212 di sostanza diedero gr. 0,4266 di anidride carbonica e gr. 0,1370 di acqua.

Da cui per cento si ha :

	trovato		calcolato per	calcolato per
	I.	II.	$C_6H_8N_2 \cdot C_2H_4O_2$	$C_6H_8N \cdot (C_2H_4O_2)_2$
C	52,29	52,57	57,14	52,63
H	6,98	6,86	7,14	7,01

Acetato di picolina.—La base proveniva da Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva a 131° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 765,4 (ridotta a 0°). Questo acetato non mi fu possibile farlo solidificare per cui ho tralasciato di analizzarlo, ho creduto però opportuno fare alcune determinazioni crioscopiche in soluzione benzolica che riporto più innanzi.

Acetato di etilanilina. — La base proveniva da Kahlbaum ed è stata rettificata e seccata. Bolliva fra 190°-191° (colonna nel vapore alla pressione di mm. 754,4 (ridotta a 0°)). Anche questo acetato non mi fu possibile farlo sodificare, riporto però anche per questo i risultati delle determinazioni crioscopiche fatte.

Il comportamento crioscopico degli acetati nuovi da me studiati in soluzione benzolica è il seguente:

Acetato di dipropilammina.

Concentr.	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbassammento molecolare per		
			$C_6H_{15}N.C_2H_4O_2$	$C_6H_{15}N.(C_2H_4O_2)_2$	$(C_6H_{15}N.C_2H_4O_2)_2$
0,430	0°,04	0,09501	15,29	20,99	30,58
0,884	0 ,10	0,11312	18,21	24,99	36,42
1,449	0 ,17	0,11732	18,88	25,93	37,76
1,881	0 ,24	0,12759	20,54	28,19	41,08
2,541	0 ,94	0,13380	21,54	29,57	43,08
3,906	0 ,56	0,14080	22,67	31,11	45,34
4,801	0 ,64	0,14857	23,92	32,83	47,89

Acetato di fenilidrazina.

			Abbassamento molecolare per $C_6H_8N_2(C_2H_4O_2)_2$
0,622	0°,25	0,40192	91,63
1,263	0 ,49	0,38796	88,45
1,635	0 ,59	0,36085	82,27
1,779	0 ,64	0,35975	82,02
2,985	0 ,78	0,26130	59,57

Acetato di picolina.

			Abbassamento molecolare per $C_6H_7N . C_2H_4O_2$
0,832	0°,34	0,40865	62,52
1,393	0 ,55	0,39483	60,41
2,058	0 ,79	0,38386	58,73
4,762	1 ,72	0,36119	55,26
6,125	2 ,14	0,34938	53,45

Acetato di etilanilina.

			Abbassamento molecolare per $C_7H_9N . C_2H_4O_2$
0,917	$0^0,43$	0,46892	78,31
1,826	0 ,84	0,46002	76,82
2,369	1 ,07	0,45166	75,43
3,499	1 ,54	0,44298	73,98
4,458	1 ,95	0,43741	73,04
6,856	2 ,86	0,41715	69,66

Come apparisce dai risultati dell'analisi per gli acetati studiati bisogna ammettere la formola con una molecola di acido, eccetto quello della fenilidrazina che risulterebbe con due, a meno che il sale esaminato non fosse un miscuglio di acetato con una sola molecola e di acetato di acetilfenilidrazina; qualche dubbio può nascere, perchè la sostanza in discorso si scompone assai facilmente e la colorazione rossa che si manifesta anche mettendola nel vuoto e riparata dalla luce è assai probabilmente prodotta dalla base che si mette in libertà, e quindi sulla purezza non è possibile pronunciarsi con criterio sicuro.

Nelle determinazioni crioscopiche degli acetati liquidi da me studiati si osservano degli abbassamenti che sono normali per quello di picolina, mentre si hanno dei valori piuttosto alti per quello di etilanilina, ed un fatto analogo è stato constatato dal Ghira studiando gli acetati di anilina e di dietilanilina. Per quello di dipropilammina si hanno valori assai piccoli, ed infine per quello di fenilidrazina si notano degli abbassamenti forti in soluzione molto diluita.

I valori elevati che si riscontrano per gli acetati di anilina, dietilanilina e di etilanilina sono la somma dell' abbassamento dell'acido e di quello della base, il che dimostra che si ha una mescolanza di base che ha comportamento normale e di acido che, come è noto, ha comportamento metà del normale. Per quanto riguarda gli acetati di dietilammina, coniina, dipropilammina, diisoamilammina, e piperidina noi abbiamo degli abbassamenti molecolari anormali, ove si ammetta per essi la formola la più semplice che corrisponde all'analisi. Io ho fatto due ipotesi, o che in

soluzione ci sieno degli acetati con due molecole di acido acetico con una di base, giacchè, come è noto, simili acetati acidi realmente esistono, infatti gli acetati dei metalli alcalini hanno la proprietà di combinarsi con una nuova molecola di acido acetico, oppure che in soluzione nel benzolo la molecola degli acetati sia doppia. I numeri che corrisponderebbero alla prima ipotesi in generale sono meno soddtsfacenti di quelli che si riferiscono alla molecola doppia e questo si accorda bene coi risultati analitici, Ora è a notarsi che l'acido acetico anche in soluzione benzoiica assai concentrata secondo le esperienze di Beckmann e Hentschel non mostra di avere una complessità molecolare maggiore di quella che corrisponde a una molecola doppia, quindi non si può ammettere che le anomalie derivino soltanto dall'aver l'acido acetico un valore troppo piccolo per l' abbassamento molecolare : l' ipotesi più probabile è che essendo l'acetico bimolecolare in soluzione benzoiica esso agisca come un acido bibasico appropriandosi due molecole di base; forse se si trattasse di basi molto energiche esse potrebbero, se alla loro volta fossero monomolecolari in soluzione benzolica separare l' una dall'altra le molecole dell'acido acetico; ma pur troppo tale ricerca è difficile essendo insolubili nel benzolo gli acetati delle basi energiche.

Le deviazioni nel valore normale anche ammettendo le molecole doppie si spiegano o per una cominciata dissociazione in base e in acido nel caso che si abbiano valori troppo elevati, o per la formazione di molecole assai più complesse nel caso di valori troppo piccoli per la costante molecolare.

Vediamo ora in quale relazione stieno queste anomalie di comportamento crioscopico colla energia della base. Dai lavori di Ostwald [1] e Bredig [2] si può rilevare che nella serie alifatica sono in generale le basi quaternarie che hanno maggior grandezza di affinità, da paragonarsi con la soda e con la potassa; per le altre le più energiche sono le basi secondarie, ed in seguito vengano le primarie e poi le terziarie. Ora, se noi esaminiamo le basi della serie grassa che danno le maggiori anomalie tanto nelle esperienze del Ghira, quanto nelle mie troviamo che sono la dietilam-

(1) Journal für praktische Chemie anno 1886, pag. 352.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie anno 1894, pag. 289.

mina, dipropilammina, diisobutilammina e la diisoamilammina cioè sono tra le basi più energiche quelle che hanno dato queste anomalie. Aggiungasi poi che la piperidina e la coniina sono entrambe, come dice Bredig, basi altrettanto forti come le ammine secondarie della sèrie grassa, ed anche per queste si notarono delle anomalie nel comportamento crioscopico.

Per dare un'idea di questa diversa energia riporto sempre dal lavoro di Bredig i valori K, costante di affinità, per le varie basi.

Basi primarie	K	Basi secondarie	K	Basi terziarie	K
Metilammina	0,050	Dimetilammina	0,074	Trimetilammina	0,0074
Etiiammina	0,056	Dietilammina	0,126	Trietilammina	0,064
Propilammina	0,047	Dipropilammina	0,102	Tripopilammina	0,055
Isobutilammina	0,081	Diisoamilammina	0,048	Triisobutilammina	0,026
Isoamilammina	0,050	Diisoamilammina	0,096		

Poi abbiamo

Piperidina	0,148
Coniina	0,132

Nella seguente tabella metto in confronto le costanti di affinità delle basi e gli abbassamenti molecolari degli acetati rispettivi da me studiati.

Base	Costante K	Concentrazione dell'acetato	Abbass. molecolare dell'acetato
Dissobutilammina	0,048	0,3720	45,72
		0,8104	44,30
		1,6926	40,18
Diisoamilammina	0,096	0,3201	33,89
		0,5055	30,03
		1,3190	26,32
Dipropilammina	0,102	0,884	18,21
		2,541	21,54
		4,301	23,92
Dietilammina	0,126	3,047	20,54
		6,047	19,35
Coniina	0,132	2,441	24,51
		4,884	24,51
Piperidina	0,158	0,8936	19,83
		1,484	17,57
		2,433	7,75

Sembrerebbe che non ci fosse dubbio sulla esistenza di una relazione fra l'energia delle basi e la loro attitudine a dare molecole più complesse coll'acido acetico: c'è un parallelismo completo tra i valori delle costanti K e gli abbassamenti molecolari; si potrebbe anzi tentare di mettere in relazione le due serie di numeri, ma questo mi riservo di fare quando avrò studiate soluzioni equimolecolari dei diversi acetati. Se realmente tra quei numeri esistesse una proporzionalità noi avremme metodo assai facile ed elegante per determinare le costanti di affinità delle basi organiche.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Ottobro 1895.

Derivati della fenolftaleina;

di G. ERRERA ed E. BERTÈ.

(*Giunta il 30 dicembre 1895*).

Nella sua seconda memoria sulle combinazioni dell'acido ftalico coi fenoli ([1]) Baeyer non potè ottenere nitroderivati ben definiti nè della fenolftaleina, nè della tetrabromofenolftaleina. Nel primo caso, anche moderando l'azione dell'acido nitrico, non riuscì che a prodotti contenenti più di due nitrili; nel secondo caso potè constatare che facendo passare acido nitroso in una soluzione alcoolica della tetrabromofenolftaleina, una parte del bromo veniva scacciata dagli NO_2, ma non potè calcolare nessuna formula in base al 28,6 % di bromo ed all'8 % di azoto, contenuti nel prodotto cristallizzato in aghi gialli proveniente dalla reazione.

Più tardi in un brevetto della Clayton Aniline Company ([2]), trovasi descritto un metodo di preparazione tanto della dinitro, quanto della tetranitrofenolftaleina. La prima risulta per nitrazione della fenolftaleina in soluzione acetica, mediante acido nitrico, od un miscuglio di acido nitrico e solforico. La seconda per nitrazione del binitrocomposto con acido nitrico-solforico alla temperatura di

([1]) Liebig's Ann. **202**, 73 e 79.

([2]) Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, Ref. 533.

20-30°, ovvero direttamente dalla fenolftaleina disciolta in acido solforico, e trattata a due riprese con acido nitrico-solforico, la prima volta mantenendo la temperatura tra —10° e +10°, la seconda volta innalzando la temperatura tra 20 e 30°.

Finalmente J. A. Hall [1], senza probabilmente aver avuto cognizione del precedente brevetto, ripreparò la dinitrofenolftaleina sciogliendo una molecola di fenolftaleina in dieci volte il suo peso di acido acetico e nitrando a temperatura inferiore ai 10° con una soluzione pure acetica di due molecole di acido nitrico. Invece, trattando con quattro molecole di acido nitrico la soluzione solforica di una molecola di fenolftaleina, ottenne il tetranitroderivato.

Un altro metodo di preparazione della dinitrofenolftaleina, il quale ci servì ad ottenere anche la binitrobibromofenolftaleina, consiste nell'azione dell'acido nitrico sopra una soluzione alcoolica del prodotto da nitrare.

Se in una soluzione alcoolica di fenolftaleina, si fa gocciolare dell'acido nitrico di densità 1,45 (per 5 grammi di fenolftaleina circa 15 cmc. di acido), e quindi si riscalda il liquido leggermente a bagno maria avviene una reazione energica, tale che l'alcool entra in ebullizione. Si raffredda allora con acqua, e tosto incomincia la separazione di una sostanza solida, cristallina.

Allo stesso risultato si arriva più comodamente facendo gocciolare lentamente l'acido nitrico nella soluzione alcoolica calda della fenolftaleina; ogni goccia che cade produce un rumore secco come di una piccola esplosione. Per raffreddamento del liquido, si deposita come sopra un precipitato cristallino. Il prodotto greggio così ottenuto si tratta a caldo con una piccola quantità di alcool, che discioglie la maggior parte delle impurità; il residuo che è poco solubile in alcool, si cristallizza da questo solvente. Si ottiene in tal modo della dinitrofenolftaleina pura, in aghi gialli fondenti a 197° (196° secondo gli altri autori) poco solubili nell'alcool, insolubili nell'acqua e che si disciolgono negli idrati e carbonati alcalini con colore ranciato.

Una determinazione di azoto diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2650 di sostanza si svilupparono cmc. 16 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 764 mm.

(1) Proc. chem. Soc. 1893. - Ber. d. d. chem. Ges. XXVII, Ref. 593.

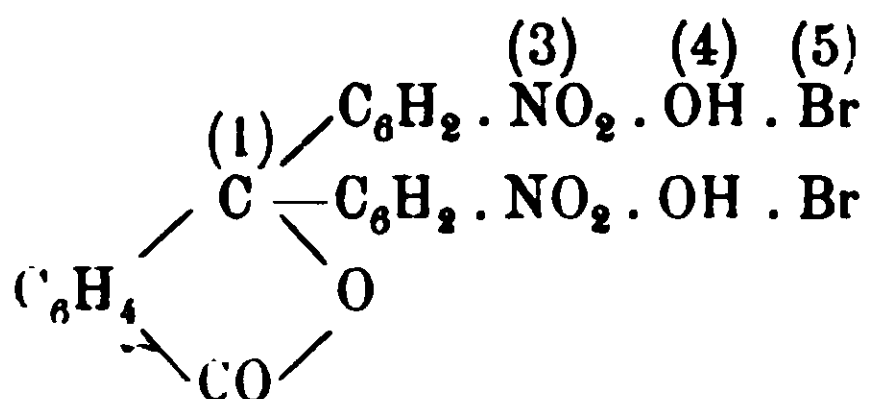
E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{12}N_2O_8$
N	7,12	6,86

Per concentrazione delle acque madri, non abbiamo ottenuto che dei prodotti di aspetto resinoso, fondenti a temperatura molto bassa; non ci siamo mai imbattuti nella tetranitrofenolftaleina che fonde a 244°.

La binitrofenolftaleina fatta bollire con acido cloridrico e stagno si discioglie poco a poco, mano mano che si riduce. Il liquido liberato dallo stagno mediante idrogeno solforato, e che da principio è incoloro, si colora fortemente in bruno durante la concentrazione, anche se nel liquido in rapida ebollizione, si ha cura di fare continuamente passare una corrente di idrogeno solforato. Non siamo riusciti ad ottenere in nessun modo, un cloridrato cristallino. Se la soluzione del cloridrato si neutralizza esattamente con soda, si precipita una sostanza bianca, fioccosa che rapidamente annerisce e che si discioglie in un eccesso di idrato alcalino con colorazione azzurro indaco molto intensa. Disseccata si presenta sotto forma di una polvere grigia amorfa, che non abbiamo analizzata, non offrendo essa alcuna garanzia di purezza. Si tratta però sicuramente della biamidofenolftaleina. Le soluzioni alcaline si alterano rapidamente per riscaldamento con idrossilamina, poichè all'azzurro subentra un colore bruno.

Bibromobinitrofenolftaleina

$$
C_6H_4 \lt \begin{array}{l} C \begin{array}{l} {}^{(1)}\!-C_6H_2 \,.\, \overset{(3)}{NO_2} \,.\, \overset{(4)}{OH} \,.\, \overset{(5)}{Br} \\ -C_6H_2 \,.\, NO_2 \,.\, OH \,.\, Br \\ -O \end{array} \\ CO \end{array} \!\!\!\! \gt
$$

La bibromobinitrofenolftaleina si può preparare per azione, tanto dell'acido nitroso, quanto del nitrico, sopra una soluzione alcoolica calda della tetrabromofenolftaleina, è preferibile però il secondo metodo che dà con maggiore facilità, un maggior rendimento. Perciò si fa ricadere la tetrabromofenolftaleina con alcool fino

a saturazione completa, si filtra a caldo, e nel liquido si fa gocciolare subito dell'acido nitrico di densità 1,45, (circa 15 cmc. per 5 gr. di tetrabromofenolftaleina). Per raffreddamento, si deposita tosto una polvere cristallina di color giallo; si filtra, e le acque madri alcooliche si possono riadoperare a sciogliere della nuova tetrabromofenolftaleina da risottoporre all'azione dell'acido nitrico. Il precipitato si cristallizza dall'alcool, dal quale si separa in minuti cristalli che al microscopio presentano l'apparezza di prismi.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,2535 di sostanza, si svilupparono cmc. 10,8 di azoto, alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 759,7 mm.

II. Da gr. 0.5150 di sostanza si svilupparono cmc. 22 di azoto, alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 761 mm.

III. Da gr. 0,3435 di sostanza si svilupparono cmc. 14,5 di azoto, alla temperatura di 17°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

IV. Da gr. 0,3510 di sostanza si ebbero gr. 0,2345 di bromuro di argento.

E su cento parti:

	trovato				calcolato per $C_{20}H_{10}N_2O_8Br_2$
	I.	II.	III.	IV.	
N	4,89	4,97	4,85	-	4.94
Br	—	—	—	28,40	28,26

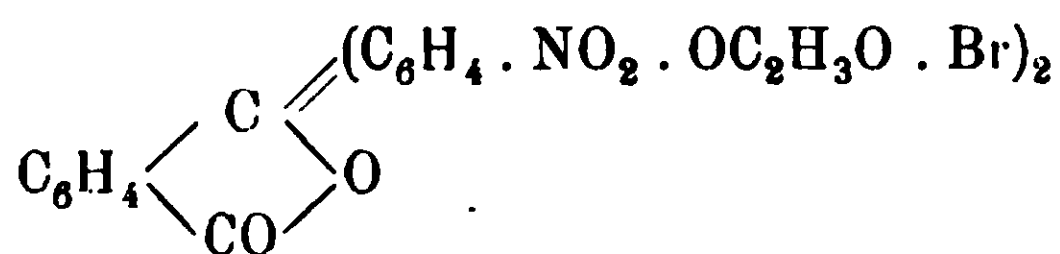
Da questi dati analitici risulta, che in luogo di due atomi di bromo, scacciati dalla molecola, entrarono due gruppi NO_2. È poi naturale che i due nitrili, abbiano preso il posto dei due atomi di bromo, tanto più se si considerano i risultati ottenuti nella nitrazione della tetrabromoimidofenolftaleina [1]. È quindi giustificata la formula di struttura scritta più sopra. Per analogia si deve poi ritenere che anche nella binitrofenolftaleina, ciascuno dei nitrili occupi la posizione orto, rispetto al corrispondente ossidrile.

La bibromobinitrofenolftaleina, si presenta in cristalli di un color

[1] Errera e Gasparini, Gazz. chim. ital. XXIV, II.

giallo intenso, che fondono a 235-236°; è pochissimo solubile nell'acqua, poco nell'alcool, più nella benzina e nel cloroformio, insolubile nell' etere di petrolio. Negli alcali acquosi, si discioglie colorandosi in rosso ranciato carico, e la soluzione non si altera per riscaldamento con idrossilamina.

Biacetilbibromobinitrofenolftaleina

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \\ CO \end{matrix}\right\rangle O \quad C{=}(C_6H_4 . NO_2 . OC_2H_3O . Br)_2$$

Si ottiene questo composto facendo bollire il precedente con anidride acetica, o con cloruro di acetile, versando in acqua il prodotto, e cristallizzando dall'alcool la sostanza solida separatasi. Si presenta sotto forma di una polvere gialla amorfa che fonde verso 145°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. Da gr. 0,3540 di sostanza si ebbero gr. 0,5750 di anidride carbonica e gr. 0,0940 di acqua.
II. Da gr. 0,5460 di sostanza si svolsero cmc. 23,2 di azoto, alla temperatura di 22°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 757,5 mm.
III. Da gr. 0,5460 di sostanza si ebbero gr. 0,3015 di bromuro di argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{14}N_2O_{10}Br_2$
C	44,29	44,30
H	2,95	2,15
N	4,33	4,30
Br	24,44	24,61

La biacetilbibromobinitrofenolftaleina è insolubile nell'acqua, nell'etere di petrolio, solubilissima nella benzina e nell'acetone, meno nell'alcool. A differenza del corrispondente derivato ossidrilico, è insolubile negli alcali acquosi.

Bibromobiamidofenolftaleina

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \diagup (C_6H_2 \, . \, NH_2 \, . \, OH \, . \, Br)_2 \\ \diagdown O \\ CO \diagup \end{matrix}\right.$$

La bibromobinitrofenolftaleina si riduce nelle identiche condizioni della binitrofenolftaleina, colla differenza però che, essendo la base che risulta meno alterabile, abbiamo potuto concentrando rapidamente la soluzione cloridrica fortemente acida, ottenere la separazione del cloridrato cristallizzato. Esso fu lavato con un po' di acido cloridrico concentrato e disseccato nel vuoto su idrato potassico.

L'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,4000 di sostanza diedero cmc. 15,4 di azoto, alla temperatura di 21^0 ed alla pressione ridotta a zero di 755,5 mm.

II. gr. 0,4390 di sostanza sciolti in acqua e addizionati di nitrato di argento, fornirono gr. 0,2260 di cloruro di argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{16}O_4N_2Br_2Cl_2$
N	4,39	4,83
Cl	12,27	12,26

Il cloridrato si presenta in minute lamine cristalline di colore grigio, colore dovuto probabilmente ad un principio di ossidazione, che si decompongono prima di fondere, sono solubilissime nell'acqua e nell'alcool, meno solubili nell'acido cloridrico acquoso concentrato. Dalle sue soluzioni acquose per aggiunta della quantità strettamente necessaria di carbonato od idrato sodico, si separa la base libera in fiocchi bianchi che rapidamente diventano bruni, e che si ridisciolgono in un eccesso di idrato o carbonato alcalino, dando origine ad una colorazione indaco assai intensa. Per purificare la base libera, abbiamo approfittato della sua solubilità nella benzina ed insolubilità nell'etere di petrolio, precipitandola cioè da una soluzione nel primo liquido per aggiunta del secondo. Si presenta allora sotto forma di una polvere giallastra amorfa.

Una determinazione di azoto diede il risultato seguente:

Da gr. 0,3715 di sostanza si svilupparono cmc. 16,6 di azoto alla

temperatura di 14°.5 ed alla pressione ridotta a zero di 754,1 mm.

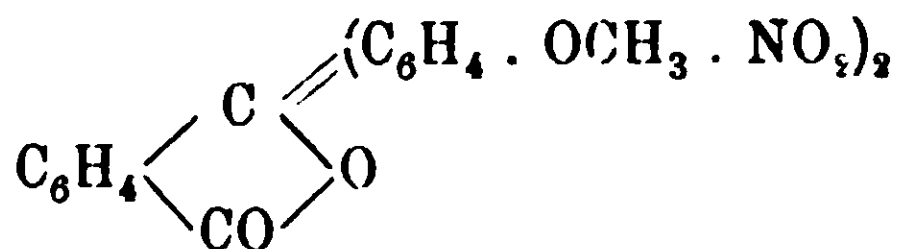
E su cento parti:

	trovato	callolato per $C_{20}H_{14}N_2Br_2O_4$
N	5,36	5,53

La base è solubile nell' alcool e nella benzina, poco nel cloroformio, insolubile nell'acqua e nell'etere di petrolio.

Le sue soluzioni negli alcali caustici, fortemente azzurre, vengono rapidamente modificate dalla idrossilammina, mentre al primitivo subentra un colore bruno; si lascia facilmente trasformare in derivato benzoilico col metodo di Baumann-Schotten.

Etere bimetilico della binitrofenolftaleina

$$C_6H_4\langle{}^{C = (C_6H_4 \,.\, OCH_3 \,.\, NO_2)_2}_{CO}\rangle O$$

La sostituzione dell'idrogeno ossidrilico della binitrofenolftaleina col radicale metile, si può ottenere facendo agire l'ioduro di metile sul derivato sodico, o sul derivato argentico della ftaleina. Nel primo caso si riscaldano in tubo chiuso a 165° circa, le due sostanze in presenza di benzina, nel secondo si può operare anche a temperatura ordinaria, ed è a quest'ultimo metodo che ci siamo definitivamente attenuti. Perciò ad una soluzione acquosa di idrato sodico, esente di cloruri, si aggiunse tanta nitrofenolftaleina, quanta era capace di disciogliere a caldo; nel liquido raffreddato si versò nitrato di argento, sino a precipitazione completa. Il composto argentico di color rosso mattone così ottenuto, che è un po' solubile nell' acqua, fu filtrato accuratamente alla pompa, e disseccato in stufa a temperatura di poco inferiore ai 100°. Fu quindi ben polverizzato, sospeso in molto alcool, ed addizionato di ioduro di metile in leggero eccesso (per una molecola del composto argentico, poco più di due molecole di ioduro). La reazione incominciata già a freddo, fu completata riscaldando per qualche tempo a bagno maria a ricadere. Si filtrò a caldo per separare l'ioduro di argento,

si scacciò la maggior parte dell' alcool, ed al residuo si aggiunse acqua con carbonato di sodio. Una parte del prodotto si disciolse colorando il liquido in giallo; la porzione che rimase indisciolta fu lavata ripetutamente con acqua, disseccata, disciolta in benzina, ed alla soluzione fu aggiunto etere di petrolio in quantità di poco inferiore a quella necessaria a produrre un intorbidamento persistente. Pel riposo si separarono degli aghetti minuti di colore gialliccio.

All'analisi diedero i risultati seguenti :

I. Da gr. 0,1425 di sostanza si ebbero gr. 0,0445 di acqua e gr. 0,3160 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,3430 di sostanza si svilupparono cmc. 17,8 di azoto, alla temperatura di 17° ed alla pressione ridotta a zero di 746 mm.

III. Da gr. 0,3385 di sostanza si ebbero gr. 0,1820 di ioduro di argento (determinazione degli ossimetili col metodo di Zeisel).

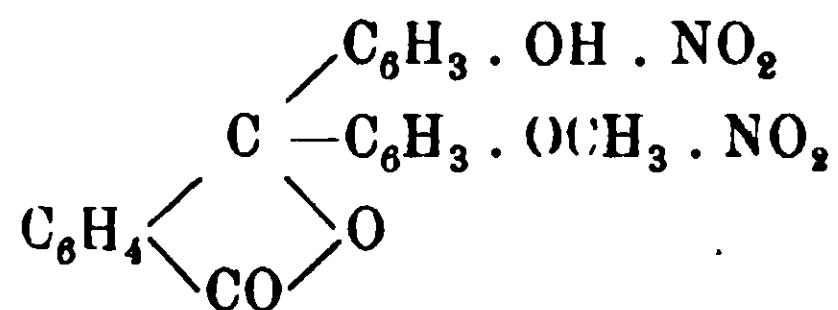
IV. Da gr. 0,2550 di sostanza si ebbero gr. 0,1405 di ioduro di argento (determinazione degli ossimetili).

E su cento parti :

	trovato		calcolato per $C_{22}H_{16}N_2O_8$
C	60,39		60,55
H	3,46		3,66
N	5,96		6,42
OCH_3	14,18	14,54	14,22

Come risulta dalle analisi, il composto di cui si tratta è l'etere bimetilico della binitrofenolftaleina. Cristallizza in corti aghi gialli fondenti a 130-132°; è insolubile nell'acqua, negli idrati e carbonati alcalini, nell'etere di petrolio, solubile facilmente nella benzina e nell'acetone, meno nell'alcool.

Etere monometilico della binitrofenolftaleina

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C \begin{cases} C_6H_3 \,.\, OH \,.\, NO_2 \\ C_6H_3 \,.\, OCH_3 \,.\, NO_2 \end{cases} \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Nel descrivere la purificazione dell' etere bimetilico della bini-

trofenolftaleina, fu accennato ad una porzione solubile nel carbonato di sodio. Questa è costituita in gran parte dall' etere monometilico. Per separarlo, si acidifica la soluzione alcalina e il precipitato giallastro che si forma si scioglie nell'alcool bollente. Per raffreddamento si deposita piccola quantità di una sostanza verde che non abbiamo esaminata; dalle acque madri alcooliche trattate con carbone animale e ulteriormente concentrate si deposita una sostanza di un color giallo carico, della quale fu fatta soltanto una determinszione di ossimetile.

Da gr. 0,4450 di sostanza si ebbero col metodo di Zeisel gr. 0,2395 di ioduro di argento.

E su cento parti:

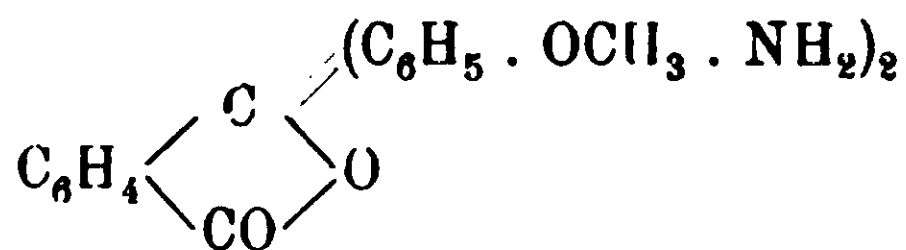
	trovato	calcolato per $C_{21}H_{14}N_2O_8$
OCH_3	7,07	7,34

Questa sostanza, che in base all' analisi è il derivato monometilico della binitrofenolftaleina, si presenta sotto forma di una polvere gialla amorfa.

Il punto di fusione, che diamo con riserva non essendo sicuri della purezza perfetta della sostanza, è 90–92°.

Quest'etere si discioglie facilmente negli idrati e carbonati alcalini, colorandosi in rosso ranciato; trasformato in derivato argentico e trattato con ioduro di metile dà origine all'etere bimetilico dianzi descritto.

Etere bimetilico della biamidofenolftaleina

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(C_6H_3 . OCH_3 . NH_2)_2 \\ CO \end{matrix} \rangle O$$

L'etere bimetilico della binitrofenolftaleina fu ridotto con stagno ed acido cloridrico, come la binitro e la bibromobinitrofenolftaleina. Il cloridrato della base, non si potè ottenere cristallizzato; la soluzione cloridrica soprasaturata con carbonato od idrato sodico, lasciò precipitare una sostanza fioccosa, insolubile nelle basi; in questo caso non è quindi necessario evitare un eccesso dell'idrato

o del carbonato alcalino, come nella separazione delle basi precedentemente descritte.

La sostanza, che non si riuscì a cristallizzare da alcun solvente, venne purificata ridisciogliendola nell'acido cloridrico diluito e riprecipitandola con soda. Si ottenne così una polvere amorfa biancastra che benchè non offrisse garanzia di purezza fu analizzata tale e quale.

Da gr. 0,2210 di sostanza risultarono cmc. 13,2 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 758 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{20}N_2O_4$
N	6,90	7,44

Il risultato della determinazione di azoto, l'insolubilità della sostanza nelle basi e la sua solubilità negli acidi, non lasciano alcun dubbio sulla sua natura; la si deve cioè ritenere come l'etere bimetilico della biamidofenolftaleina. È come fu già accennato, insolubile nell'acqua, solubile invece negli altri solventi ordinari.

Poichè nell'etere bimetilico della biamidofenolftaleina il gruppo amidico si deve trovare in posizione orto rispetto all'ossimetile, speravamo per azione dell'acido nitroso di poterla trasformare nella guaiacolftaleina (1).

La esperienza non verificò però le previsioni.

Infatti avendo aggiunto ad una soluzione solforica ben raffreddata della base, una quantità alquanto superiore alla teorica di nitrito potassico, ottenemmo un liquido limpido di colore rossastro che fatto bollire a lungo, depositò una sostanza polverosa di color rosso mattone. Questa sostanza è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool e negli altri solventi ordinari, facilmente negli idrati e carbonati alcalini con colore rosso bruno; si scioglie anche nell'acido solforico concentrato colorandolo in violetto.

Una determinazione di azoto diede il seguente risultato:

Da gr. 0,1555 di sostanza, si svolsero cmc. 8 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 756,2 mm.

(1) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges XXII, 2198.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $A_{22}H_{16}N_2O_{10}$
N	6,01	5,98

In base a questa analisi si dovrebbe ritenere la sostanza come un binitroderivato della guaiacolftaleina. Però non siamo riusciti ad ottenere la stessa sostanza dalla guaiacolftaleina, nè per azione dell' acido nitroso, nè per quella dell' acido nitrico; siamo sempre arrivati a corpi amorfi che si sciolgono come il precedente nelle basi con colore rosso bruno, ma che ne differiscono per altri caratteri. Sono per esempio solubili facilmente nell'alcool, mentre il prodotto dianzi descritto non lo è.

Si poteva sperare di riuscire diminuendo la quantità del nitrito potassico relativamente a quella dell'etere bimetilico della biamidofenolftaleina; però, anche così operando, abbiamo ottenuto un precipitato bruno di cattivo aspetto e non avente i caratteri della ftaleina del guaiacolo.

Messina. Laboratorio di Chimica della R. Università. Dicembre 1895.

Sulla pretesa combinazione del cianoforme coll'joduro mercurico;

di A. LONGI e G. MAZZOLINO.

(*Giunta il 24 febbraro 1896*).

Secondo che ha affermato J. Pfankuch [1], riscaldando prolungatamente a 120^0 in tubi chiusi cianuro mercurico ed jodoforme insieme con alcool, si ottiene una combinazione di cianoforme con joduro mercurico, della formola $2CH(CN)^3$, $3HgJ^2$, in forma di magnifici aghi setacei che alla luce si colorano in giallognolo. Questo composto, trattato con acqua, si decomporrebbe precipitando la massima parte dell' joduro mercurico. In un ulteriore lavoro [2]

(1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 1871, IV, 38.
(2) ivi 1872, VI, 98.

questa nuova combinazione viene invece da lui descritta in lunghi aghi giallo-verdognoli di magnifico splendore sericeo pur conservandogli la formula sopra notata. Da essa, per azione del solfuro ammonico, egli avrebbe ottenuto la corrispondente combinazione ammoniacale della formula $2CH(CN)^3, 3NH^4J$. Per azione dell'idrato potassico o dell' ossido di argento egli sarebbe giunto all' acido metintricarbonico.

In appoggio dei suoi asserti Pfankuch comunicò i risultati delle analisi del prodotto mercurico e del suo derivato ammonico, risultati che, se veri, non avrebbero potuto permettere alcun dubbio sulla composizione dei due prodotti. Popo dopo però A. Claus dichiarò nei Berichte der deut. Chem. Gesellschaft [1] di non essere riuscito affatto ad ottenere il composto mercurico di Pfankuch per quanto numerose e varie fossero state le esperienze da lui a questo intanto instituite in unione con Broglie.

Dopo questa smentita al lavoro di Pfankuch nessuno si occupò più della pretesa combinazione del cianoforme coll'joduro mercurico, nè noi ce ne occuperemo oggi, se per mero caso uno di noi non avesse avuto, anni or sono, occasione di verificare che per l'azione dell'jodoforme sul cianuro mercurico si forma realmente un corpo avente i caratteri identici a quelli da Pfankuch assegnati al suo $2CH(CN)^3$, $3HgJ^2$. Era possibile quindi che Claus non avesse trovate le condizioni necessarie alla formazione della combinazione di Pfankuch, condizioni che non furono affatto da questi con precisione fissate, e perciò noi volemmo riprendere il lavoro giacchè nel caso di un felice risultato esso avrebbe potuto decidere sulla tanto discussa esistenza del cianoforme e dell'acido metintricarbonico e rivendicare, almeno in parte, la fama di Pfankuch, i cui lavori furono condannati come poco veritieri.

L'jodoforme ed il cianuro di mercurio reagiscono facilmente in presenza di acqua o di alcool; la reazione lentissima a freddo ed all' oscuro è grandemente accelerata dalla luce e più ancora dal calore.

La reazione in presenza dell'acqua fu da noi poco studiata; per essa non ottenemmo alcun corpo avente i caratteri di quello descritto da Pfankuch. Mescolando jodoforme e cianuro di mercurio

(1) 1876, 226.

nel rapporto di due molecole del primo per tre del secondo, rendendo umida la mescolanza con pochissima acqua e ponendola fra due vetri da orologio, a poco a poco si fa rossa per formazione di joduro mercurico e si ottengono sublimati dei lunghissimi aghi bianchi, sottili, fragilissimi, di odore pungentissimo, facilmente volatizzabili, solubili in alcool ed etere, i quali per questi caratteri e per il loro comportamento coll'idrato potassico si identificarono per joduro di cianogeno. Risultati analoghi ottengonsi pure riscaldando in bagno di acqua od esponendo per lungo tempo al sole in recipienti chiusi la mescolanza a cui fu aggiunta una certa quantità di acqua. In questo caso al disopra dell'joduro mercurico, o frammisto con esso, si forma quasi un feltro risultante da aghi intrecciati di joduro di cianogeno.

Coll'alcool la reazione procede in modo diverso a seconda della concentrazione dell'alcool e della temperatura. Riscaldando in tubi chiusi a 120° la mescolanza a cui fu aggiunto alcool ad 80° oppure anche alcool assoluto si ottengono liquidi colorati in bruno i quali insieme con joduro mercurico contengono talvolta realmente ma in piccola quantità un corpo avente i caratteri della pretesa combinazione di Pfankuch. Dopo numerose prove abbiamo trovato che risultati molto migliori si ottengono riscaldando 1 p. di mescolanza con 4 o 5 p. di alcool a 90°. È da notarsi però che le cose non vanno precisamente nel modo descritto da Pfankuch.

Per riscaldamento a 110–120° per 10–12 ore si trova che i tubi contengono un abbondante quantità di bellissimi cristalli prismatici rossi ed un liquido giallo. Aprendo i tubi si sviluppa una notevole quantità di gas. I cristalli rossi, solubili in alcool ed etere, sono formati da Hg (44,31 %) ed J (55,59 %) essi hanno quindi la composizione dell'joduro mercurico (calcolato Hg 44,05 %, J 55,95 %). Il liquido ha odore pungente ed emette acido cianidrico; evaporato abbandona joduro mercurico ed in fine un corpo cristallizzato in aghi gialli fusibili ad una temperatura prossima a 110°.

Riscaldando invece i tubi a 130–135° si trova che essi, anzichè cristalli rossi, contengono pagliette gialle molto splendenti. I tubi si aprono con forte emissione di gas. I liquidi hanno pure colore giallo ed odore molto pungente, emettono acido cianidrico ed abbandonano per l'evaporazione lunghi aghi gialli, pure fusibili a circa 110°, quasi sempre più o meno frammisti ad joduro mercu-

rico. Le pagliette gialle tolte dai tubi esposte alla luce divengono lentamente verdognole, sono insolubili in acqua, alcool ed etere e per trattamento con idrato potassico divengono nere. Esse hanno dunque i caratteri dell'joduro mercurico ed infatti all'analisi dettero :

	trovato	calcolato
Hg %	60,90	61,16
J „	39,03	38,83

Riscaldando in fine i tubi per uno o due giorni a 150–155° o per più breve tempo a 160–165° si trova che essi contengono un liquido giallo e mercurio metallico. Aprendo i tubi si emette violentemente una quantità considerevole di gas i quali sono costituiti da HCN , CO^2 , CO e CH^4. I liquidi gialli hanno, come quelli delle prove precedenti, odore pungentissimo. Per distillazione si ottiene da essi un liquido che, trattato con acqua, lascia deporre delle gocciolotto aventi odore isonitrilico.

Dal liquido soprastante di reazione acida, per trattamento con idrato piombico e per distillazione si ottiene etere etilico ed un sale di piombo poco solubile cristallizzato in prismi avente la composizione del formato di questo metallo. I liquidi evaporati non abbandonano più joduro mercurico e danno invece come residuo una massa cristallina formata da lunghi e sottili aghi di color giallo carico. Questa massa pressata fra carta e cristallizzata in alcool dà dei magnifici aghi di color giallo puro, solubili in alcool e più ancora nell'etere e che trattati con acqua si decompongono con precipitazione di joduro mercurico. Questo corpo ha precisamente tutti i caratteri della combinazione di Pfankuch ed è identico ai cristalli gialli ottenuti frammisti ad joduro mercurico nelle due prime fasi di riscaldamento.

Esso fonde a 110–111° in un liquido giallo bruno il quale a 75° si rapprende di nuovo in una massa cristallina di colore identico a quello dei primitivi cristalli. Riscaldato invece a 100° in recipiente aperto ed a 65–70° in una corrente di aria secca, esso perde acqua e contemporaneamente acquista un bel colore rosso-arancione. Trattato con idrato potassico o meglio con idrato e solfuro alcalino sviluppa ammoniaca.

All'analisi dette i seguenti risultati :

I. gr. 1,0735 di sostanza dettero gr. 0,0055 di CO^2 e gr. 0,0998 di H^2O.

II. gr. 1,1829 dettero 25,50 cc. di N a t 24° e 750 mm.

III. gr. 1,4213 distillati con KOH e K^2S dettero una quantità di NH^3 equivalente a 24,3 cc. di H^2SO^4 $\frac{N}{10}$.

IV. gr. 0,5959 dettero gr. 0,1930 di Hg e gr. 0,6708 di AgJ (1).

V. gr. 0,5187 dettero gr. 0,1683 di Hg e gr. 0,5949 di AgJ (1).

VI. gr. 4,1525 riscaldati per lungo tempo a 70° in corrente di aria secca dettero diminuzione . . . gr. 0,1260
aumento del tubo a $CaCl^2$ . . . . . „ 0,1306.

VII. gr. 3,8514 riscaldati come sopra dettero diminuzione „ 0,1142
aumento del tubo a $CaCl^2$ . . . . . „ 0,1190.

Da cui per 100 parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	calcolato per $HgJ, NH^4J . H^2O$
N	—	2,38	—	—	—	—	—	2,27
NH^4	—	—	3,08	—	—	—	—	2,91
Hg	—	—	—	32,39	32,44	—	—	32,41
J	—	—	—	61,52	61,96	—	—	61,75
H	1,03	—	—	—	—	—	—	0,97
H^2O	—	—	—	—	—	3,08	3,01	2,91

Il corpo dunque che Pfankuch descrisse come una combinazione di cianoforme con joduro mercurico non è altro invece che joduro mercurico ammonico.

Boullay, che ottenne già questo sale saturando con joduro mercurico una soluzione calda di joduro di ammonio (2), afferma che esso si decompone coll'acqua precipitando la metà dell'joduro mercurico che contiene trasformandosi in un altro joduro doppio della formula HgJ , $2NH^4J$ che può solo esistere in soluzione.

(1) Queste determinazioni furono fatte decomponendo la sostanza con calce in corrente di idrogeno. Di questo metodo, che offre il notevole vantaggio di dare buoni risultati ancora con composti jodurati del mercurio e di essere molto più semplice e rapido di quello di Frankland e Duppa (Ann. d. chem. u. Pharm. CXXX, 107), ne sarà data descrizione dettagliata quando sarà stata provata la sua applicazione alle combinazioni alogenate organiche del mercurio.

(2) Ann. de chim. et de phys. 1827, XXXIV, 354.

Noi abbiamo verificato che trattando con acqua l'HgJ,NH^4J,H^2O ed evaporando il liquido separato dell'joduro mercurico si ottengono cristalli aventi la composizione del sale primitivo, mentre che nelle acque madri rimane joduro ammonico. La quantità di joduro mercurico che si precipita che, secondo Boullay, sarebbe la metà (36,79 %) di quello contenuto nell'joduro doppio, è invece varia a seconda della quantità di acqua aggiunta. Le determinazioni da noi fatte sono qui registrate.

	HgJ^2,NH^4J,H^2O gr.	H^2O aggiunta gr.	H^2O per 1 p. di sale gr.	HgJ^2 precipitato gr.	HgJ^2 %
1	2,8898	150	52	1,0675	36,94
2	7,1012	500	70	3,9450	42,88
3	4,1451	350	85	1,7730	42,77
4	3,6927	440	119	1,5888	43,02

Il liquido separato dall'HgJ^2 nella prima determinazione precipita ancora per aggiunta di acqua, quelli delle altre tre no; cosicchè si rileva che per l'aggiunta di una quantità di acqua superiore a 70 p. per 1 p. di sale si ottiene un massimo di precipitazione di HgJ^2 uguale circa al 43 %.

Nei liquidi separati dall' HgJ^2 nelle esperienze 2, 3 e 4 fu determinato il mercurio allo stato di HgS e da questo dedotto la corrispondente quantità di HgJ^2.

	HgS gr.	HgJ^2 equivalente gr.	HgJ^2 %
2	1,0999	2,15237	30,31
3	0,6477	1,26750	30,58
4	0,5616	1,09890	29,75

Da questi dati si calcola che la formula più probabile da asse-

gnarsi all'joduro doppio risultante dalla decomposizione dell'acqua sul primitivo HgJ^2, NH^4J sarebbe $5HgJ^2$, $12NH^4J$ per la cui formazione richiedesi la eliminazione del 42,92 $^0/_0$ di HgJ^2.

Identici risultati furono ottenuti ripetendo le determinazioni con joduro mercurico ammonico preparato col metodo Boullay.

Roma. Laboratorio Chimico Municipale. Febbrajo 1896.

Analisi Chimica dell'acqua acetosa di Roma (Ponte Molle);

G. FELICIANI.

(*Giunta il 26 dicembre 1895*).

Le sorgenti dell' acqua acetosa sgorgano dalle alluvioni recenti del Tevere, al piede dei monti Parioli, che sono una derivazione dell'altipiano laziale compresa fra l'ultimo tratto dell'Anione ed il grande arco descritto dal Tevere prima di entrare nella città.

I monti Parioli sono formati da una pila di strati orizzontali o quasi. Alla loro base verso la via Flaminia sembra che affiorino per brevissimo tratto le sabbie plioceniche marine; a queste segue anche su limitata estensione un banco poco potente di argilla marnosa, indi il potentissimo banco di travertino che si vede formare la ripida parete all'Est della via Flaminia dalla Porta del Popolo fin sotto la villa Glori; precisamente in questa località sotto al travertino spunta un banco di tufo litoide d'origine vulcanica.

Il travertino è coperto da una formazione di potenza assai variabile di ghiaje e sabbie con elementi vulcanici che si suole insieme col travertino attribuire al quaternario antico; questo complesso sabbioso, ghiajoso anzi dalla strada che scende dai monti Parioli all'acqua acetosa verso Est, forma la base visibile dell'altipiano perchè viene a mancare la formazione travertinosa. Infine in alto dei monti si hanno lembi e parti dell' uniforme manto di tufi vulcanici che copre l'altipiano laziale.

Da questa struttura geologica semplicissima però non viene data alcuna ragione dell' esistenza della sorgente minerale che dipende certamente da fatti e circostanze che il mantello uniforme di formazioni recenti sottrae all' osservazione ed a qualunque apprezzamento. Non rimane quindi che la via delle ipotesi, nella quale però non mi pare sia il caso di entrare [1].

Le dette sorgenti adunque come sopra dissi, si trovano a pochi chilometri dalla Porta del Popolo a destra della via Flaminia, dopo aver percorso un certo tratto del viale Parioli e poco lungi dalla famosa villa Glori. Ivi al disotto del livello del suolo da una parete costrutta a semicerchio, e con un certo gusto artistico, sgor-

[1] Questi dati mi furono gentilmente forniti dall'Ing. Novarese dell'Istituto Geologico.

gano tre sorgenti, che poscia per un condotto sotterraneo immettono le loro acque in quelle del Tevere.

I dati analitici che possediamo sulla composizione dell'acqua acetosa, sono forniti dalle analisi del Prof. Morichini nell'anno 1820, e dei chimici Commaille e Lambert nell'anno 1859 ([1]), di cui trascrivo qui sotto i risultati.

In 1000 cc. di acqua sono contenuti		
	Commaille e Lambert	Morichini
Acido carbonico libero	cc. 649,6	cc. 478
Aria molto ossigenata	„ 10,30	—
Clorнro di sodio	gr. 1,33476	gr. 1,365
„ „ calcio	—	„ 0,057
„ „ magnesio.	„ 0,20162	„ 0,010
„ „ litio.	tracce	—
Bicarbonato di calcio	„ 1,15200	„ 1,132
„ „ sodio.	„ 0,17126	„ 0,178
„ „ magnesio . . .	„ 0,01448	„ 0,034
„ „ litio	tracce ?	—
„ „ manganese . .	„ 0,01448	—
Solfato di calce	„ 0,09722	„ 0,011
„ „ magnesio	„ 0,14053	„ 0,102
„ „ sodio	—	„ 0,226
Silicato di calcio	„ 0,10331	—
„ „ sodio	„ 0,16445	—
Silice ferruginosa.	—	„ 0,011
Protossido di ferro parte allo stato di solfato e sopratutto di bicarbonato	„ 0,00252	—
Totale . .	3,40668	3,126

([1]) Enciclopedia chimica del Selmi, Vol. I, pag. 296.

Però queste analisi sia per la poca esattezza dei diversi metodi analitici allora usati, sia perchè fatte in stagioni diverse, non offrono, come si vede, risultati molto concordanti, nè assai attendibili.

Da queste ragioni e dall'importanza che ha in Roma questa sorgente, per l'uso esteso che si fa delle sue acque, specialmente in estate, grazie alle virtù terapeutiche che le si attribuiscono, fui consigliato a farne uno studio chimico completo ed accurato.

Ne intrapresi lo studio nel Gennaio dell'anno scorso, limitandolo alla sola sorgente di mezzo, come quella che gode fama di essere la più medicamentosa e la più acidula.

E che ciò sia probabile, lo si può desumere dai risultati ottenuti da una determinazione di anidride carbonica libera e semicombinata di tutte e tre le sorgenti.

In 1000 cc. di acqua sono contenuti	Anidride carbonica libera e semicombinata	Temperatura delle sorgenti
Sorgente di mezzo. . .	gr. 0,7492	14°,6
" di destra . .	" 0,5445	13°,7
" di sinistra. .	" 0,5835	14°,3

L'acqua venne raccolta in recipienti di vetro a tappo smerigliato e con tutte le precauzioni che gli idrologi suggeriscono.

Analisi dei gas.

Non starò a descrivere minutamente il metodo usato, perchè oramai è abbastanza noto a tutti gli analisti.

Estraevo i gas con una pompa a mercurio e li raccoglievo in una campanella graduata, ove ne determinavo la qualità e la quantità.

Dalle diverse esperienze fatte in stagioni diverse ho ottenuto, come si vede dalla seguente tavola, risultati notevolmente diversi.

Gas disciolti in 1000 cc. di acqua						
Data della determinazione	a 0° e 760 mm.				Temp. della sorgente	
	Gas totale	Anidride carbonica	Ossigeno	Azoto	Aria	Acqua
13 Gennaio 1895	cc. 381,83	cc. 356,30	cc. 2,10	cc. 23,40	10°	14°,6
6 Maggio "	" 366,55	—	—	—	22°,6	16°
4 Luglio "	" 463,34	—	—	—	28°,7	17°,4

Proprietà fisiche.

L'acqua è limpida, incolora, inodora, acidula e lascia al palato un gusto speciale non ben definibile. La sua densità è di 1,00216 (riferita all'acqua a 0°) alla temperatura di 14°,6.

La determinazione fu eseguita adoperando un picnometro della capacità di 400 cc.

Analisi qualitativa.

Acqua. — Arrossa le carte di tornasole, le quali dopo essiccamento, ritornano del colore primitivo. Fatta bollire depone immediatamente il carbonato di calcio.

Sottoposta all'analisi mi dette risultati affatto negativi al reattivo di Nessler per l'ammoniaca, e colla reazione di Griess ([1]) mi accertai dell'assenza dei nitriti; mentre constatai la presenza di rilevanti quantità di nitrati.

Residuo.—Sul residuo lasciato da circa dieci litri di acqua eseguii l'analisi qualitativa, adoperando reattivi purissimi e idrogeno solforato privo di arsenico, che ottenni col metodo di Divers e Schimidzu ([2]), facendolo assorbire da una poltiglia di ossido di magnesio ed acqua, dalla quale, mediante leggero riscaldamento si risviluppa perfettamente puro.

([1]) Berl. Ber. XII, 427.

([2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XXIV, 243.

Ecco i risultati ottenuti:

Sodio — in quantità abbondante.
Potassio — in quantità discreta.
Calcio — in quantità abbondante.
Magnesio — in piccola quantità.
Litio — si ha reazione abbastanza vivace allo spettroscopio.
Ferro — in tracce minime.
Manganese — in quantità non dosabile.
Alluminio — in piccolissima quantità.
Cloro — in quantità abbondantissima.
Jodio — in tracce minime.
Anidride carbonica — in quantità abbondantissima.
Acido solforico — in poca quantità.
Acido borico — in piccola quantità.
Silice — in piccola quantità.

Rispetto all'acido borico faccio osservare, che mentre si accenna alla sua presenza nell'acqua acetosa in una comunicazione di Vincenzo Latini [1] del 1855, i chimici Cammaille e Lambert non ne parlano affatto, quantunque la loro analisi sia posteriore alla comunicazione di Viale-Latini.

Analisi quantitativa.

Tralascio di descrivere alcuni dei metodi fra i più conosciuti, seguiti nei vari dosamenti e mi limiterò solo a quelli più importanti.

Determinazione dell'acido borico.

Fu applicato il metodo di Goock [2], che in uu recente lavoro di revisione del dottor Montemartini [3] fu giustamente ritenuto il più esatto. Per ottenere però dei buoni risultati occorre prendere molta pratica del metodo, essendo esso di non facile manipolazione.

(1) Atti della Pont. Acc. dei N. Lincei. Tom. VIII e IX, 1854 - 1856, Sessione VIII pag. 43 - 45.
(2) Ann. Chem. vol. IX, pag. 28, 1887.
(3) Atti della R. Accad. dei Lincei VI, 17 Nov. 1889.

L'errore massimo che si può commettere, come anch'io ho potuto constatare, è dai gr. 0,10 a 0,12 in più per cento.

Dieci litri di acqua, resa alcalina con soda, furono ridotti a piccolo volume; e, dopo aver eliminati i solfati e i cloruri con idrato baritico e nitrato di argento, il residuo, reso acido per acido acetico, fu introdotto nell'apparecchio a bolla munito di un distillatore disposto verticalmente. Dopo distillata la quasi totalità del liquido, venivano introdotti per mezzo di un imbuto a robinetto, pochi centimetri di alcool metilico e si distillava di nuovo. Quest'operazione si ripeteva cinque o sei volte per esser sicuro che tutto l'acido borico fosse passato nel distillato.

Questo, raccolto su ossido di calcio, previamente calcinato e di peso conosciuto, veniva svaporato lentamente senza far bollire e poscia calcinato fino a costanza di peso.

L'aumento mi dava la quantità di acido borico contenuto nel volume di acqua adoperata.

Il risultato ottenuto è la media di due determinazioni concordanti.

Determinazione del litio.

Fu determinato, nell'acqua attinta alla sorgente nel Luglio, col metodo spettroscopico ingegnosamente ideato dal Prof. Tassinari ([1]).

Una soluzione alcoolica di litina titolata si diluiva fino a stabilirne il limite in cui dava ancora reazione allo spettroscopio. La medesima operazione si ripeteva sul residuo dell'acqua da analizzare ripreso con alcool assoluto.

Ho trovato che il residuo di 10 cc. di acqua ripreso con acido nitrico e portato a secco, mi dava la stessa reazione che una soluzione contenente gr. 0,00001 di carbonato di litina per centimetro cubo, quando lo riprendevo con 10 cc. di alcool.

I risultati ottenuti sono riportati più in basso espressi in joni, eccettuata la silice, e rappresentano in grammi il residuo di un litro di acqua.

([1]) P. Tassinari e C. Marchetti, " Le acque gassose acidule alcaline, con litina di Uliveto ". Pisa 1883.

Peso specifico alla temperatura di 14°,6 (riferita all'acqua a 0°) = 1,00216.

Anidride carbonica totale = gr. 1,32300.

Anidride carbonica libera e semicombinata = gr. 0,74925,

Residuo solido.

Per 100 cc. di acqua		
15 Gennaio 1895	Residuo solido a 100°	gr. 1,8088
	" " a 180°	" 1,7992
6 Luglio 1895	Residuo solido a 100°	" 2,2760
	" " a 180°	" 2,2680

Debbo far osservare come il residuo solido determinato in stagioni diverse, dia una differenza piuttosto rimarchevole. Così anche la quantità dei gas disciolti, aumenta fortemente nell'estate. La causa si deve probabilmente ricercare nel cattivo stato in cui viene tenuta la sorgente, che permette nell'inverno un'abbondante infiltrazione di acqua piovana. Difatti nei giorni piovosi l'acqua si intorbida leggermente e lascia un residuo che annerisce sensibilmente, quando viene arroventato.

Costituente del residuo.

(Grammi pel residuo di un chilogrammo di acqua).

Metalli o residui alogenici	Grammi
Cl = cloro	0,38139
J = Jodio	tracce minime
SO^4 = Residuo solforico . . .	0,10320
NO^3 = Residuo nitrico . . .	0,02922
CO^3 = Residuo carbonico dei carbonati	0,78220
Bo^4O^7 = Residuo borico . . .	0,01470
Na = Sodio.	0,28446
A riportarsi	1,59517

Riporto . . .	1,59517
K = Potassio	0,12275
Li = Litio	0,00189
Ca = Calcio.	0,25110
Mg = Magnesio	0,03912
Fe = Ferro	tracce
Mn = Manganese.	tracce
Al = Alluminio	tracce
SiO^2 = Silice	0,03103
Totale . . .	2,04106

Quantunque si consideri, scientificamente, molto arbitraria la consuetudine di combinare i diversi metalli con i diversi residui alogenici, tuttavia trascrivo qui appresso i costituenti salini raggruppati allo stato più probabile e secondo i migliori criteri sinora seguiti.

Sostanze disciolte nell'acqua.

Un litro di acqua contiene	Grammi
NaCl = Cloruro di sodio . . .	0,26694
KCl = Cloruro di potassio . . .	0,19891
LiCl = Cloruro di litio . . .	0,01146
$MgCl^2$ = Cloruro di magnesio . .	0,15461
KNO^3 = Nitrato di potassio . .	0,04763
$Na^2Bo^4O^7$ = Borato di sodio . .	0,01904
$NaHCO^3$ = Bicarbonato di sodio . .	0,64537
$CaH^2C^2O^6$ = Bicarbonato di calcio .	0,84111
$CaSO^4$ = Solfato di calcio . . .	0,14627
SiO^2 = Silice	0,03103
Ossigeno consumato (metodo Schulze).	0,00016

Tracce di ferro, di manganese, di allumina. Tracce minime di jodio.

Da questo esame analitico sembra adunque, che l'acqua acetosa

sia da classificarsi fra le acque acidulo-saline e aggiungerò anche litiose-boriche, tenuto conto che il boro vi si riscontra in quantità relativamente discreta.

Riferendosi poi al litio, la detta acqua, è da annoverarsi fra quelle molto ricche in litina, visto che la quantità in essa contenutane, se non è superiore, è uguale o di poco inferiore a quella contenuta nelle acque che si sogliono considerare come le più ricche.

Ne citerò alcune fra le più conosciute.

1000 cc. di acqua contengono di cloruro di litio	Grammi
Acqua di Karlsbader (Sprudel) .	0,01410
Sorgente della Corona (Slesia) .	0,01146
Acqua acetosa.	0,01146
Acqua di Uliveto	0,00333

Come si vede l'acqua acetosa è da paragonarsi all'acqua della Corona (Slesia), e può quindi francamente porsi fra le migliori acque litiose che siano in Italia.

Roma. Laboratorio di Chimica Farmaceutica e Tossicologia della R. Università.

Azione del cloro sul benzoilnitrocarbazol;

nota di MANFREDO LAMBERTI-ZANARDI.

(*Giunta il 24 dicembre 1895*).

In una nota pubblicata in questa Gazzetta io ho esposto i risultati ottenuti per azione del cloro sul mono e sul bibromobenzoilcarbazol; continuando lo studio dei cloroderivati del carbazol, dirò ora brevemente dell'azione del cloro sul benzoilnitrocarbazol, esponendo i metodi seguiti nelle ricerche ed i risultati ottenuti.

I. Azione del cloro sul benzoilnitrocarbazol.

Benzoilnitrocarbazol

$(C_{12}H_6NO_2ClN-COC_6H_5)$.

Grammi 5 di benzoilnitrocarbazol, fusibile a 181^0, vennero sciolti

in 300 gr. di cloroformio ed in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere si mantenne il tutto all'ebullizione, facendo passare attraverso la soluzione, per circa mezz'ora, una corrente di cloro lavato e secco, previa però l'aggiunta di piccola quantità di jodio allo scopo di facilitare la reazione. Terminata la clorurazione, non si aveva più sviluppo di vapori di acido cloridrico, venne distillato a bagno maria il cloroformio impiegato, dopo di che rimase nel pallone una massa bruna-rossiccia che venne trattata con carbonato alcalino e lavata successivamente con acqua e con alcool, e da ultimo sciolta in acido acetico bollente. La soluzione acetica col raffreddamento depone dei minuti aghi duri, di un color giallo sporco che dopo ripetute cristallizzazioni mantengono costantemente il loro punto di fusione a 257-258°. Questa sostanza è inoltre solubile in benzol ed in toluene bollente, poco però in alcool ed in etere di petrolio.

All'analisi ha dato numeri rispondenti a quelli di un benzoilnitroclorocarbazol, infatti:

Gr. 0,2290 di sostanza seccata a 100° e nel vuoto sull'acido solforico hanno dato gr. 0,0910 di AgCl.

Vale a dire in cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{11}ClN_2O_3$
Cl	9,83	10,12

La soluzione acetica primitiva concentrata o precipitata con acqua ha fornito nuova quantità di benzoilnitroclorocarbazol, più tracce di benzoilnitrocarbazol inalterato.

II. Azione della potassa alcoolica sul benzoilnitroclorocarbazol.

Nitroclorocarbazol

($C_{12}H_6NO_2ClNH$).

Grammi 5 di benzoilnitroclorocarbazol vennero trattati con potassa alcoolica al 5 %, riscaldando all'ebullizione per due ore in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere. La sostanza si scioglie completamente, ed il liquido assume una intensa colo-

razione di un rosso-cupo. Per aggiunta di acqua precipita una sostanza di un bellissimo ed intenso color giallo. Il precipitato viene raccolto su filtro, lavato ed asciugato ed infine sciolto in benzolo bollente dal quale per raffreddamento si depongono così sottilissimi aghi setacei che dopo ripetute cristallizzazioni fondono a 285-286°. Questa sostanza è pure solubile in toluene e quasi affatto in alcool ed in etere di petrolio: è assai solubile in acido acetico, ma da questo solvente si depone male forse appunto per la sua grande solubilità.

All' analisi ha dato numeri corrispondenti a quelli di un nitroclorocarbazol; infatti:

I. gr. 0,2792 di sostanza hanno dato gr. 0,1610 di AgCl.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_7ClN_2O_2$
Cl	14,40	14,26

II. gr. 0,2080 di sostanza hanno dato alla pressione di 757,8 mm. ed alla temperatura di 13°, 20,2 cmc. di azoto.

Ed in cento parti:

	trovato	calcolato
N	11,57	11,38

Azione dell' anidride acetica sul nitroclorocarbazol.

Acetilnitroclorocarbazol

$$C_{12}H_6NO_2ClN—COCH_3.$$

Grammi 5 di nitroclorocarbazol vennero riscaldati con egual peso di anidride acetica in tubo chiuso per 6 ore ed alla temperatura di 170-180°. Il prodotto della reazione venne trattato con carbonato alcalino ed idrato potassico e dopo lunga lavatura con acqua asciugato e sciolto in benzol bollente. Dalla soluzione si depongono per raffreddamento minutissimi aghetti di un color giallo-sporco che, anche dopo ripetute cristallizzazioni fondono in molti gradi. La sostanza venne allora trattata con carbone animale per due ore all'ebullizione in soluzione diluita di benzolo. Dalla soluzione fil-

trata e concentrata cristallizzano minuti aghi fioccosi, setacei, bianchi che fondono a 205-206°.

All'analisi questa sostanza ha dato numeri rispondenti a quelli di un acetilnitroclorocarbazol; infatti :

Gr. 0,2262 hanno dato alla temperatura di 11° ed alla pressione di 745,7 mm., 19,0 cmc. di azoto.

Vale a dire in cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_9ClN_2O_3$
N	9,88	9,72

Il Prof. Mazzara ed il dottor Leonardi [1] hanno studiato l'azione del bromo sul benzoilnitrocarbazol, ed hanno ottenuto un benzoilnitrobromocarbazol, di cui descrivono i derivati.

Se si confrontano quei risultati con quelli che io sono venuto esponendo in questa nota, e se si confrontano inoltre i miei clorobromocarbazoli coi polibromo studiati dai predetti ricercatori, appare evidente che quantunque i cloroderivati del carbazol si formino con maggiore difficoltà, pure il carbazol si comporta, per rispetto al cloro in modo analogo che rispetto al bromo.

I punti di fusione dei derivati da me studiati sia in questa che nella precedente mia nota, si mantengono costantemente inferiori a quelli dei corrispondenti derivati bromurati descritti da Mazzara e Leonardi, ciò che fa apparire anche maggiore l'analogia fra queste due serie di prodotti, sembrando logico che i prodotti di sostituzione in cui l'alogeno sostituente è gassoso, abbiano un punto di fusione più basso di quelli in cui l'alogeno sostituente è liquido, quando è uguale l'indice di sostituzione.

I fatti da me accennati appaiono anche più evidenti se si osserva il seguente specchietto :

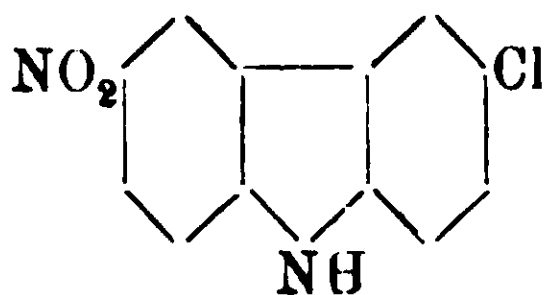
		Punti di fusione dei corrispondenti derivati clorurati
Benzoilnitrobromocarbazol	p. f. 267-268°	257-258°
Nitrobromocarbazol	p. f. 288-289°	285-286°
Acetilnitrobremocarbazol	p. f. 236-237°	205-206°

[1] Gazz. chim. voi. XXII.

		Punti di fusione dei corrispondenti derivati clorurati
Benzoilbibromocarbazol	p. f. 214-215°	202-203°
Bibromocarbazol	p. f. 212-214°	197-198°
Acetilbibromocarbazol	p. f. — —	205-206°

Si vede inoltre come gli eteri benzoilici fondano più alti degli eteri acetilici; in relazione quindi al peso molecolare della sostanza; però nei derivati nitroalogenici liberi questo fatto non è più vero, chè anzi in questo caso ad una diminuzione di peso molecolare corrisponde un innalzamento del punto di fusione.

Per l'analogia del metodo di preparazione e per il loro comportamento chimico, si può con una certa probabilità dire che i miei derivati clorurati hanno la stessa costituzione dei corrispondenti derivati descritti da Mazzara e Leonardi e, cioè la seguente, seguendo le considerazioni in proposito di questi due ricercatori:

NO_2 — Cl — NH

Del resto, quantunque questa formola di struttura abbia, per quanto è stato detto, una certa probabilità, non si hanno ancora sufficienti argomenti per accertarla; spero però di poter presto in ulteriori mie comunicazioni accertare positivamente la cosa.

Parma. R. Istituto di Chimica dell'Università. Dicembre 1895.

Sulla decomposizione idrolitica del nitrato e del solfato ferrico;

nota di U. ANTONY e G. GIGLI.

(Giunta l'8 febbraio 1896).

In una precedente nota pubblicammo (¹) i resultati di alcune ri-

(¹) Gazz. chim. **25**, II, 1.

cerche sulla scomposizione che subisce il cloruro ferrico per azione di acqua alla temperatura ordinaria, descrivendo il metodo usato per valutarne i vari gradi di decomposizione, dipendentemente dalla diluizione delle sue soluzioni. Abbiamo, in seguito, continuato ricerche analoghe relativamente al nitrato ed al solfato ferrico e questo studio, appunto, è il soggetto della presente nota.

I. Nitrato ferrico.

Il nitrato ferrico fn ottenuto da Ordrvay [1] per evaporazione alla temperatura ambiente, sopra l'acido solforico, di una soluzione preparata trattando ferro metallico con acido nitrico in forte eccedenza. In queste condizioni si deposita il nitrato ferrico in cristalli incolori contenenti acqua di cristallizzazione: $Fe(NO^3)^3$, 9aq. i quali cristalli si sciolgono in acqua, ma alterandosi, sicchè il liquido si colora in giallo più o meno intenso. Poichè per noi era di somma importanza che il prodotto, sul quale dovevamo eseguire le opportune esperienze, contenesse ferro e il residuo alogenico NO^3, esattamente nel rapporto Fe : $3NO^3$, non ci valemmo di questo metodo il quale non ci assicurava che il prodotto ottenuto non avesse a contenere un leggero eccesso di acido nitrico, che non avremmo saputo come eliminare, e perciò usammo un metodo di preparazione analogo a quello tenuto per il cloruro.

A questo scopo sciogliemmo in acido nitrico dell' idrato ferrico, scaldammo la soluzione fino ad ottenere un nitrato basico colorato in giallo chiaro, poi sottoponemmo la massa all' evaporazione nel vuoto sopra l'acido solforico, per circa un mese, ottenemmo così un residuo bruno, denso, sciropposo che trattato con acqua vi si sciolse in gran parte. Il liquido filtrato era di color rosso sangue e presentava decisa reazione acida alla carta di tornasole, inoltre aveva debole odore di acido nitrico. In esso determinammo il ferro e il residuo alogenico NO^3, pel quale ci valemmo e con successo; del metodo indicato da Rore, e cioè precipitazione del ferro a mezzo di idrato baritico e dosamento, a solfato, dal bario rimasto in soluzione quale nitrato, dopo aver eliminato l' eccesso d' idrato

[1] Gmelin - Kraut III, 869.

baritico mediante anidride carbonica e successiva evaporazione fino a secchezza.

L'analisi dette per un cent. cubico del liquido:

Ferro = gr. 0,1339 ; NO^3 = gr. 0,2625

La quantità di ferro trovato richiederebbe invece, per fare nitrato ferrico, gr. 0,4433 di NO^3: la differenza fu aggiunta mediante soluzione titolata di acido nitrico.

Il liquido si scolorì alquanto, ma rimase pur sempre tinto in giallo aranciato; esso conteneva in 100 cent. cub. gr. 57,72 di nitrato ferrico.

Parte di questo liquido fu posto ad evaporare nel vuoto sopra l'acido solforico per vedere di ottenerne il nitrato cristallizzato, ma non vi riescimmo. Durante l'evaporazione il colore del liquido si fece sempre più intenso e, da ultimo, avemmo una massa sciropposa di colore rosso bruno. Aperto il recipiente sentimmo manifestissimo l'odore di acido nitrico e sospesa noli' interno di esso una carta di tornasole umida arrossò tosto. La massa si sciolse interamente in acqua dando un liquido di colore giallo intenso. Questo resultato ci persuase che il nitrato ferrico, anche per evaporazione alla temperatura ordinaria di una sua soluzione concentrata, si scompone con tutta facilità: solo un eccesso di acido può impedire questa scomposizione e permetterne la cristallizzazione.

Rinunziammo, allora, a prendere il nitrato cristallizzato come punto di partenza delle nostre ricerche e col liquido dapprima ottenuto al 57,72 $^0/_0$ preparammo varie soluzioni di concentrazione sempre decrescente, contenenti cioè un grammo di nitrato ferrico in 2, 5, 10 ecc. cent. cub. di liquido, come indicato nel quadro che più oltre riportiamo.

Come si presentano le soluzioni appena preparate e modificazioni che subiscono col tempo.

Le prime 14 soluzioni, e cioè per diluizioni da 1 : 2 a 1 : 700 sono colorate in giallo e l'intensità del colore va diminuendo con l'aumentare della diluizione.

Le prime 5 hanno odore di acido nitrico.

Le altre sono tutte incolore anche se esaminate in grande massa.

Tutte reagiscono col prussiato giallo a dare bleu solubile, e la intensità del colore va successivamente diminuendo proporzionatamente alla diluizione.

Dopo un giorno:

Le prime 14 non sono cambiate affatto.

Dalla 15ª (1 : 1000) alla 23ª (1:20000) sono pure rimaste incolore, come appena preparate.

Le rimanenti (1 : 25000 e oltre) cominciano ad assumere una colorazione giallastra.

Tutte danno ancora reazione col prussiato giallo.

Dopo due giorni:

Fino alla 23ª inclusive non hanno subìto ulteriore cambiamento; nelle successive si ha, ora, una colorazione gialla d'intensità decrescente a partire dalla 27ª, che presenta la massima colorazione.

Fino alla 25ª si ha, e subito, reazione col prussiato.; le altre non reagiscono sull'atto ma lentamente si colorano in azzurro meno intenso.

A tal punto lasciammo i liquidi a sè per altri 8 giorni perchè l'azione idrolitica si determinasse interamente in rapporto alle diluizioni.

Trascorsi i dieci giorni, i liquidi presentarono il comportamento, ulteriormente registrato; solo potemmo riconoscere che la 33ª (1 : 80000) e la 34ª non si coloravano più col prussiato, prova che in esse non si conteneva più ferro impegnato col residuo alogenico: cioè che in esse si era compiuta la decomposizione del sale in acido nitrico e idrato ferrico colloidale di Graham, dipendentemente dalle considerazioni già fatte pel cloruro ferrico. Riconoscemmo inoltre che nella 25ª e seguenti l'aggiunta di cloruro sodico determina la precipitazione d'idrato ferrico, ciò che ci dimostra che la decomposizione ora accennata s'inizia già in soluzioni di 1 a 30,000 sebbene non sia completa che in soluzioni di 1 : 80,000.

A tal punto procedemmo alla determinazione del grado di decomposizione subìta dal nitrato ferrico, in ciascuno di essi liquidi. Il metodo tenuto fu quello stesso già indicato pel cloruro ferrico e, cioè, determinazione, a mezzo di colorimetro, dell'intensità di colorazione prodotta in detti liquidi dall'aggiunta di prussiato giallo nella quantità strettamente necessaria a formare bleu solubile rea-

gendo col ferro tutt'ora impegnato col residuo alogenico. Per liquido campione, col quale confrontare le intensità di colorazione, ci servimmo della soluzione primitiva al 57,72 $^0/_0$, trattata con prussiato giallo nella quantità strettamente necessaria e cioè aggiungendone fino a che una goccia del liquido, portata in contatto di altra goccia di acetato di uranio, dasse leggero indizio di formazione di ferrocianuro di uranio. Il liquido colorato in azzurro intensissimo fu poi diluito opportunamente fino ad avere una colorazione azzurra che si prestasse bene all' osservazione. La soluzione così diluita corrispondeva a gr. 0,02 di nitrato ferrico per 100 cent. cubici.

Per l' osservazione prendemmo un volume misurato di ciascun liquido e, trattato con prussiato giallo nel modo ora detto, lo diluimmo convenientemente fino ad ottenere una soluzione corrispondente, per 100 cent. cubici a gr. 0,02 di nitrato. In tal modo la quantità del sale non decomposto era, senz' altro, inversamente proporzionale alle altezze delle colonne liquide presentanti la stessa intensità di colorazione. Per i liquidi contenenti il nitrato ferrico in quantità minore del 0,02 $^0/_0$, diluimmo opportunamente il liquido azzurro campione.

Per assicurarci che la soluzione primitiva al 57,72 $^0/_0$ non conteneva sale già decomposto, ne riducemmo parte alla metà in volume mediante evaporazione nel vuoto; dopo il trattamento con prussiato, dovemmo ricondurla al volume primitivo per avere uguale intensità in essa e nel campione preparato:

N. d'ordine	Diluizione	Sale non decomposto per $^0/_0$	N. d'ordine	Diluizione	Sale non decomposto per $^0/_0$
1	1 : 2	93	7	1 : 50	84
2	1 : 5	93	8	1 : 75	83
3	1 : 10	93	9	1 : 100	81
4	1 : 15	93	10	1 : 150	77
5	1 : 25	87	11	1 : 200	74
6	1 : 30	85	12	1 : 300	71

N. d'ordine	Diluizione	Sale non decomposto per %	N. d'ordine	Diluizione	Sale non decomposto per %
13	1 : 500	70	24	1 : 25000	30
14	1 : 700	69	25	1 : 30000	
15	1 : 1000	68	26	1 : 35000	
16	1 : 1500	66	27	1 : 40000	
17	1 : 2000	56	28	1 : 45000	
18	1 : 3000	35	29	1 : 50000	
19	1 : 5000	45	30	1 : 55000	
20	1 : 7000	43	31	1 : 60000	
21	1 : 10000	40	32	1 : 70000	
22	1 : 15000	38	33	1 : 80000	
23	1 : 20000	35	34	1 : 100000	

Dovemmo cessare le determinazioni alla soluzione 24ª, perchè le seguenti, fino alla 32ª, col prussiato si colorano solo dopo qualche tempo e in esse il colore va aumentando, per la ricostituzione del sale ferrico, così rapidamente da render molto incerta l'osservazione. Nelle altre ha pure luogo questa ricostituzione, ma così lentamente da non disturbare l'osservazione colorimetrica. La 33ª e 34ª, come già notammo, non si colorano più col prussiato.

Osservando il quadro si vede che nelle prime 4 soluzioni la decomposizione appena iniziata rimane costante; essa comincia ad aumentare nella 5ª e, progredendo con la diluizione, si esercita relativamente ad un terzo del nitrato ferrico in una soluzione contenente 1 : 1500 (la 16ª); continua ancora fino a raggiungere i due terzi per una diluizione prossima a 1 : 25000; dopo di che determina la totale formazione di idrato ferrico in una soluzione di 1 : 80000.

Poichè per l'aggiunta di cloruro sodico si ha precipitazione di idrato ferrico solo nella soluzione 25ª e seguenti, è evidente che le precedenti non ne contengono, quindi la decomposizione deve procedere, come pel cloruro, determinando prima la formazione di

nitrati-idrati e, solo dopo, la formazione d'idrato ferrico che assume lo stato colloidale: e cioè in 3 fasi distinte, di cui la 1ª è completa per soluzioni di 1 : 1500, la 2ª di 1 : 25000 circa, la 3ª di 1 : 80000.

Però, essendo il nitrato ferrico del tutto incoloro, la colorazione delle sue soluzioni concentrate deve esser dovuta, come ritiene Mendelejeff [1], alla formazione di un sale basico di cui ci fa certi il porsi in libertà di acido nitrico, già avvertito fino ad una diluizione di 1 : 25; e allora ci troviamo dinanzi a questi due fatti:

1° Che in liquidi in cui ci conviene ammettere l'esistenza di un sale basico, col prussiato non si rivela, quasi, decomposizione alcuna;

2° Che in liquidi in cui il prussiato svela una decomposizione esercitatasi anche fino ai due terzi del nitrato, non abbiamo colorazione veruna.

Quest'ultimo fatto è in aperta contraddizione con quanto accenna Mendelejeff [2], e cioè che possono ritenersi incolori i sali ferrici ossigenati neutri, colorati i sali basici; come avviene, in generale, per molti metalli i cui sali basici presentano un colore analogo a quello dell'ossido o dell'idrato, se i sali neutri sono incolori: esempio i nitrati e solfati basici di mercurio colorati in giallo.

Questi due fatti che mal potrebbero ripetersi da una particolarità specifica dei nitrati di ferro, trovano, a parer nostro, spiegazione soddisfacente nelle seguenti considerazioni ed ipotesi:

1° *Relativamente al fatto che mentre nelle soluzioni concentrate dobbiamo ammettere un sale basico, il prussiato vi agisce come se tutto il ferro fosse in rapporto con un residuo alogenico.*

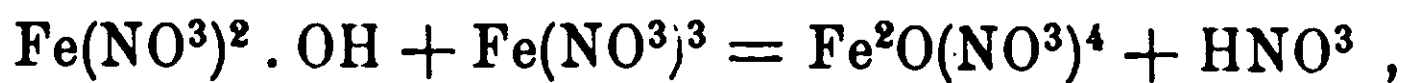
Come abbiamo detto, il nitrato ferrico cristallizzato si altera in presenza di acqua, dando un liquido colorato e svolgendo acido nitrico, nel modo stesso che si colora una soluzione di nitrato, anche con forte eccesso di acido nitrico, quando se ne elevi la temperatura. In queste ultime condizioni il colore è dovuto, sempre secondo Mendelejeff, alla formazione di un nitrato basico $Fe^2O(X^4)$,

(1) Grundl. d. Chemie, 1018.
(2) Ivi 1020.

e cioè del nitrato basico di Schönbein $Fe^2O(NO^3)^4$ (1). Non ci par dunque fuor di proposito l'ammettere che per azione di acqua sul nitrato ferrico, si formi questo stesso composto:

$$2Fe(NO^3)^3 + H^2O = Fe^2O(NO^3)^4 + 2H^2O \, .$$

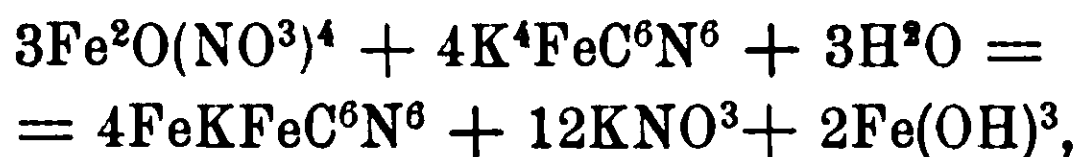
Questa reazione, a parer nostro, non rientrerebbe nel novero delle decomposizioni idrolitiche; per le quali, se non si debbono intendere assolutamente quelle provocate dall'acqua per i suoi joni, certo convien ritenere debbano essere provocate da grandi quantità di acqua, e questo non ne è il caso; non solo, ma debbano anche progredire con l'aumentare della massa del liquido decomponente, mentre nel caso attuale la decomposizione rimane stazionaria per diluizioni che variano da 1 : 2 a 1 : 15. Riteniamo, invece, che questa decomposizione sarebbe da annoverarsi, piuttosto, fra quelle effettuate dall'acqua come semplice reagente, analoga, cioè, alla reazione che si stabilisce fra l'acqua o il nitrato di bismuto, fra l'acqua e il tricloruro di antimonio. Questo, per quanto ha riguardo alla formazione del sale basico $Fe^2O(NO^3)^4$, considerato come prodotto diretto dell'azione che l'acqua può esercitare sul nitrato ferrico; ma ove si voglia, invece, considerare come il prodotto di due differenti reazioni successive, la sua formazione si può spiegare senza ricorrere alla distinzione, testè fatta, relativamente alle azioni che l'acqua può esercitare. L'acqua, venendo in contatto di nitrato ferrico, anche in soluzione concentrata, può supporsi vi agisca a formare, proporzionatamente alla sua massa, il composto $Fe(NO^3)^2OH$, ma questo trovandosi in presenza di nitrato ferrico, vi reagirà alla sua volta, secondo l'equazione:

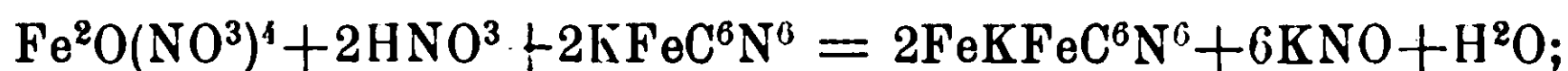
$$Fe(NO^3)^2 . OH + Fe(NO^3)^3 = Fe^2O(NO^3)^4 + HNO^3 \, ,$$

a formare, cioè, il nitrato basico di Schönbein. L'acido nitrico, formatosi in queste due reazioni successive, non potrà reagire su tal composto, non perchè, come avviene nelle decomposizioni idrolitiche, si trovi in presenza di una massa di acqua sufficiente ad annullarne l'azione, che non ne è certo il caso; ma perchè dei due

(1) Gmelin - Kraut, III, 367.

composti $Fe(NO^3)^3$ e $Fe^2O(NO^3)^4$ sarà questo il più stabile nelle condizioni attuali.

Successivamente queste due reazioni si determineranno ancora e così fino a che in soluzione non si avrà più che il nitrato basico di Schönbein. Su questo il prussiato giallo, come abbiamo detto, agisce come se tutto il ferro fosse in rapporto, e con tutte le sue valenze, col residuo alogenico: ciò dipende dal fatto che questo nitrato basico non essendo un prodotto diretto di decomposizione idrolitica, la sua formazione non è determinata da una massa di acqua sufficiente ad annullare l'azione che può esercitare l'acido nitrico, necessariamente costituitosi, se non su di esso, certo sui prodotti di ulteriori reazioni, sicchè quando interviene il prussiato giallo esso agirà sul sale basico secondo l'equazione:

$$3Fe^2O(NO^3)^4 + 4K^4FeC^6N^6 + 3H^2O =$$
$$= 4FeKFeC^6N^6 + 12KNO^3 + 2Fe(OH)^3,$$

ma quest'idrato ferrico reagirà tosto con l'acido nitrico a formare nitrato ferrico, e quindi nell'equazione bisogna comprendere anche l'acido nitrico e scriverla:

$$Fe^2O(NO^3)^4 + 2HNO^3 + 2KFeC^6N^6 = 2FeKFeC^6N^6 + 6KNO + H^2O;$$

e, per questo, il prussiato non può svelare traccia di decomposizione.

La piccola perdita (7 $^0/_0$) riscontrata relativamente alle prime 4 soluzioni, molto probabilmente sarà dovuta all'acido nitrico eliminatosi, come ce ne assicura l'odore delle soluzioni stesse.

Per soluzioni più diluite (1 : 25 e oltre) s'incomincia ad avvertire una decomposizione che va aumentando con la diluizione, presenta cioè l'andamento di una vera decomposizione idrolitica; ora, poichè, in una soluzione di nitrato ferrico, di una diluizione non superiore a 1:25, deve ammettersi esista il nitrato basico $Fe^2O(NO^3)^4$, è evidente che se per diluizioni maggiori ha luogo una ulteriore decomposizione, deve intervenire fra questo sale basico e l'acqua un'altra reazione che potra esprimersi:

$$Fe^2O(NO^3)^4 + H^2O = 2FeOH(NO^3)^2.$$

In questo concetto il nitrato basico di Schönbein non sarebbe che l'anidride del nitrato monoidrossilato, ed infatti esso può ottenersi anche in condizioni che permettono di supporre eliminazione di acqua, e cioè riscaldamento od evaporazione di una soluzione di nitrato ferrico.

A mano a mano che si accentua questa formazione di nitrato idrato la reazione col prussiato si stabilirà relativamente ad esso secondo l'equazione:

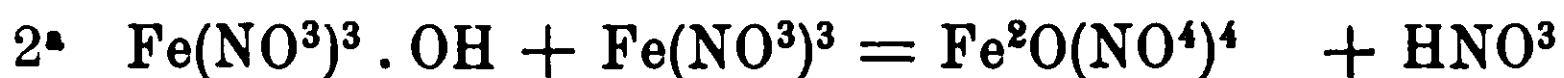
$$3Fe(NO^3)^2OH + 2K^4FeC^6N^6 = 2FeKFeC^6N^6 + 6KNO^3 + Fe(OH)^3,$$

ma, ora, quest'idrato non potrà più reagire con l'acido nitrico perchè vi è acqua sufficientemente ad annullare, almeno in parte, l'azione di questo.

Questo nitrato monoidrossilato la cui formazione è completa, relativamente a tutto il nitrato ferrico, in liquidi di una diluizione di 1 : 1500, può considerarsi, ora, formato per azione idrolitica; solo l'idrolisi, contrariamente a quanto avviene pel cloruro ferrico, si esercita in due fasi concorrendovi 3 reazioni distinte:

$$1^a \quad Fe(NO^3)^3 + H^2O = Fe(NO^3)^2 . OH + HNO^3$$

$$2^a \quad Fe(NO^3)^3 . OH + Fe(NO^3)^3 = Fe^2O(NO^4)^4 + HNO^3$$

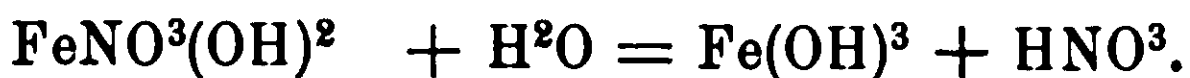
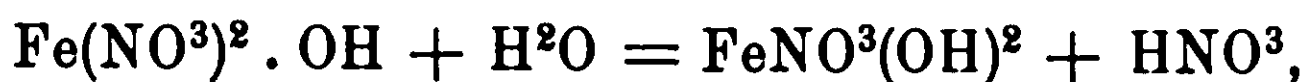
$$3^a \quad Fe^2O(NO^3)^4 + H^2O = 2Fe(NO^3)^2 . OH \;;$$

le quali, per i loro prodotti finali possono comprendersi in una sola equazione:

$$2Fe(NO^3)^3 + 2H^2O = 2Fe(NO^3) . OH + 2HNO^3,$$

che è l'espressione vera e propria di una decomposizione idrolitica.

Da questo punto, la decomposizione idrolitica, procede regolarmente determinando la formazione, prima, del nitrato monoidrossilato, poi dell'idrato ferrico:

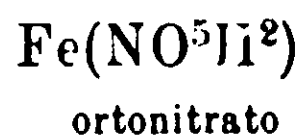
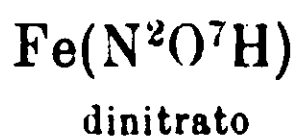
$$Fe(NO^3)^2 . OH + H^2O = FeNO^3(OH)^2 + HNO^3,$$

$$FeNO^3(OH)^2 + H^2O = Fe(OH)^3 + HNO^3.$$

2° *Relativamente al fatto che si presentano incolore le soluzioni in cui ci conviene ammettere l'esistenza dei nitrati idrossilati.*

Come abbiamo già fatto rilevare, questa particolarità è in opposizione con quanto è generalmente ammesso, circa, alla colorazione dei sali basici in confronto dei rispettivi sali neutri; ma anche questa anomalia può sparire se questi sali idrossilati del ferro vogliansi considerare, non già come sali basici, ma come derivati degli idrati superiori dell'azoto.

Mendelejeff e Remsen, a maggiormente dimostrare l'analogia fra fosforo e azoto, ritengono opportuno considerare il nitrato ossido di bismuto $BiONO^3$, come un derivato dell' acido H^3NO^4 (analogo all'acido fosforico); inoltre Remsen (1) considera il nitrato basico di piombo Pb^3HNO^6 come un sale idrato dell' acido ortonitrico $Pb^3OH(NO^5)$, e Remsen stesso (2) ricorda altri sali basici del bismuto, che dichiara importanti come quelli che possono derivarsi dall'acido $H^4N^2O^7$ analogo al pirofosforico e che chiameremo *dinitrico.*

Conformemente a ciò non crediamo fuor di proposito l' ammettere che i tre nitrati *incolori* del ferro possano considerarsi come appresso:

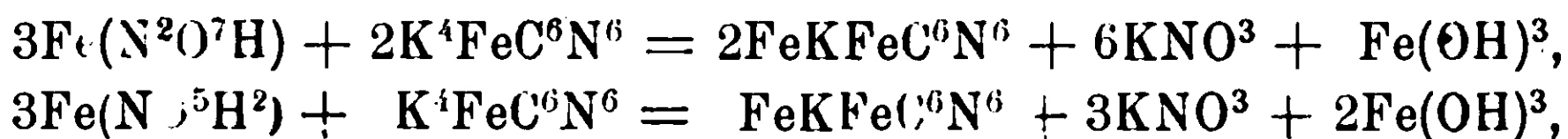
$Fe(NO^3)^3$	$Fe(N^2O^7H)$	$Fe(NO^5H^2)$
metanitrato	dinitrato	ortonitrato

In questi sali idrossilati, dunque, gli idrossili, o l'idrossile, non sarebbero in rapporto col ferro a dare al sale il carattere di basico, ma sibbene farebbero parte del residuo alogenico; tali prodotti sarebbero da considerarsi, piuttosto, come sali acidi degli acidi ortonitrico, e dinitrico. A tutti gli altri nitrati basici del ferro, non è possibile, per la loro composizione stessa, attribuire una tale derivazione, essi sono tutti realmente sali ossidi e, conseguentemente, tutti più o meno colorati dal giallo chiaro al rossobruno intenso.

Quando si fa agire il prussiato giallo sulle soluzioni del dinitrato e dell'ortonitrato ferrico, esso reagirà col ferro limitatamente al

(1) Anorg. Chemio, 329.

(2) Ivi, 404.

nitrato potassico che potrà formarsi e poichè del potassio non sussiste che il metanitrato (KNO^3), gli idrossili del residuo alogenico andranno a costituire, necessariamente idrato ferrico per un terzo o per due terzi del ferro totale :

$$3Fe(N^2O^7H) + 2K^4FeC^6N^6 = 2FeKFeC^6N^6 + 6KNO^3 + Fe(OH)^3,$$
$$3Fe(NO^5H^2) + K^4FeC^6N^6 = FeKFeC^6N^6 + 3KNO^3 + 2Fe(OH)^3,$$

vale a dire che queste reazioni si compiranno come se gli idrossili fossero direttamente in rapporto col ferro.

Per quanto ha riguardo alla scomposizione idrolitica del nitrato ferrico, possiamo concludere :

1° che la decomposizione si effettua in un tempo di poco maggiore e con le stesse modalità che pel cloruro, a formare così, prima i derivati mono- e bi-idrossilato corrispondentemente alle diluizioni di 1 : 1500 e di 1 : 20000 circa ; poi idrato ferrico solubile di Graham la cui formazione è completa per diluizicni di 1 : 80000 circa;

2° che per soluzioni concentrate (fino a 1 : 15) la decomposizione non è apprezzabile perchè il nitrato monoidrossilato che può formarsi per azione di acqua sul nitrato, reagisce col nitrato stesso a dare il nitrato-ossido di Schönbein. Questo col prussiato giallo dà bleu solubile e idrato ferrico, il quale però può ricostituire nitrato ferrico con l'acido nitrico libero esistente nel liquido;

3° che i derivati mono- e bi-idrossilati possono considerarsi non come sali basici (sali idrati), ma come derivati degli acidi dinitrico $H^4N^2O^7$ e ortonitrico H^5NO^5, e ciò per spiegare il fatto dell'esser essi del tutto incolori, contrariamente a quanto avviene per i sali basici del ferro e di altri metalli.

4° che i vari equilibri che si determinano nelle diverse soluzioni, sono stabili finche le condizioni rimangono immutate. Alterate queste, come avviene per l'aggiunta di prussiato giallo, il sale ferrico si ricostituisce nella sua totalità venendo così ad essere annullato il lavoro dell'idrolisi.

Questo fino a che non si raggiunga il limite deila scomposizione totale in idrato ferrico e acido nitrico i quali non esercitano più azione reciproca per la quantità di acqua presente.

11. Solfato ferrico.

Come è noto, una soluzione di solfato ferrico, anche se concentrata, è colorata in giallo più o meno scuro e, poichè il solfato ferrico è incoloro, converrà riconoscere anche per questo sale un comportamento con l'acqua, analogo a quello del nitrato. Per questo fatto e non volendo usare per le nostre esperienze il solfato ferrico anidro, stante la difficoltà di ottenerlo affatto scevro di acido solforico, preparammo una soluzione di solfato basico, aggiungendovi poi la quantità di acido solforico necessaria, perchè ferro e il residuo alogenico SO^4, si trovassero nella soluzione esattamente nel rapporto $2Fe : 3SO^4$. Il liquido così ottenuto si fece evaporare fino a secchezza nel vuoto sopra l'acido solforico; la massa residuo era incolora di aspetto corneo e si sciolse completamente in acqua colorandola in giallo chiaro.

La concentrazione di questa soluzione procurammo fosse tale che all'assaggio colorimetrico col prussiato, non dasse indizio di scomposizione alcuna del che ci accertammo nel modo già tenuto pel cloruro e pel nitrato e cioè confrontando la colorazione prodotta dal prussiato nel liquido tal quale, con quella prodotta nel liquido ridotto alla metà in volume mediante evaporazione nel vuoto; per avere la stessa intensità di colorazione dovemmo infatti raddoppiare il volume del liquido evaporato. La soluzione evaporata conteneva gr. 20 di solfato ferrico in 100 cent. cub. di liquido, solfato ferrico necessariamente basico come ce ne faceva certi la colorazione del liquido, ma per le soluzioni già svolte a proposito del nitrato, tale decomposizione non impediva che il prussiato reagisse con tutto il ferro, stante la piccola quantità di acqua, che non era sufficiente ad impedire l'azione dell'acido solforico sull'idrato ferrico che poteva formarsi.

Con tal liquido preparammo varie soluzioni le quali contenevano 1 grammo di solfato ferrico in quantità sempre maggiori di acqua da 10 a 120000 cent. cubici. Ciascuno di questi liquidi appena proparati, fu diviso in due parti uguali raccolte in boccie distinte.

In esse soluzioni si ebbe subito colore giallo rossastro apprezzabile fino ad una diluizione di 1 : 500; per le altre il colore non fu visibile subito, queste però, dopo poche ore cominciarono ad intorbidarsi leggermente assumendo un colore ocraceo. In progresso

di tempo l'intorbidamento andò accentuandosi tranne che nell' ultima (1 : 120000) che rimase appena opalescente. Le prime 12 soluzioni coloritesi subito, rimasero invece limpidissime. Tutte appena preparate si colorirono con prussiato giallo.

Dopo 15 giorni si ripresero in esame i detti liquidi e trovammo:

Fino ad una soluzione di 1 : 500, liquidi limpidissimi, senza traccia di deposito, di un colore che dal giallo chiaro andava aumentando fino al rossastro progressivamente con la diluizione.

Dalla diluizione di 1 : 500 a quella di 1 : 20000 il colore dei liquidi andava successivamente diminuendo, ma in questi si aveva un deposito cristallino rossastro.

Le soluzioni successive erano del tutto incolori, il loro deposito a mano a mano assumeva un colore ocraceo, divenendo leggero, fioccoso.

L' ultima (1 : 120000) era perfettamente incolora, senza alcun deposito, ma solo leggermente opalescente.

Ad una serie di questi liquidi aggiungemmo prussiato giallo in leggerissimo eccesso, e potemmo rilevare quanto appresso:

Si colorirono subito le soluzioni fino alla 20ª (1 : 8000) inclusive, le altre si colorirono più lentamente fino alla 25ª (1 : 64000) per la quale la colorazione fu apprezzabile solo esaminando un' alta colonna del liquido stesso: le successive non si colorirono più del tutto.

Nelle soluzioni da 1 : 500 a 1 : 35000 il deposito divenne azzurro e per aggiunta di nuovo prussiato si disciolse completamente.

Nella 25ª (1 : 60000) divenne azzurrastro ma non si disciolse: nelle successive divenne bruno senz'altro.

L'ultima soluzione apparve più torbiccia.

Questo comportamento ci dimostra che anche per i solfati basici del ferro si ha ricostituzione del solfato in liquidi nei quali la quantità di acqua non è sufficiente ad impedire l'azione dell'acido solforico sull'idrato ferrico.

Alla 2ª serie di detti liquidi applicammo il metodo colorimetrico per determinare il grado di decomposizione subita dal solfato ferrico, operando come pel nitrato, ma sperimentando sui liquidi filtrati.

Nel seguente quadro sono consegnati i resultati delle osservazioni.

N. d'ordine	Diluizione	Sale non scomposto per %	N. d'ordine	Diluizione	Sale non scomposto per %
1	1 : 10	93	15	1 : 1500	40
2	1 : 15	96	16	1 : 2000	33
3	1 : 20	94	17	1 : 3000	26
4	1 : 30	92	18	1 : 4000	18
5	1 : 50	89	19	1 : 6000	13
6	1 : 75	82	20	1 : 8000	9
7	1 : 100	77	21	1 : 10000	
8	1 : 125	74	22	1 : 12000	
9	1 : 150	71	23	1 : 20000	
10	1 : 200	67	24	1 : 35000	
11	1 : 250	62	25	1 : 60000	
12	1 : 500	52	26	1 : 80000	
13	1 : 750	50	27	1 : 100000	
14	1 : 1000	43	28	1 : 120000	

L'osservazione non fu più possibile oltre la 20ª perchè l'intensità della colorazione era così debole da non potersene valutare le variazioni con l'altezza del nostro colorimetrico; il fatto, però, che il colore continua ad essere apprezzabile, sia pure in una grande massa di liquido, fino nella 25ª (1 : 60000) ci dimostra che anche per questa diluizione, traccia di sale ferrico esiste pur sempre disciolto nel liquido. È solo per una diluizione di poco superiore che non si avrebbe più colorazione col prussiato; nella susseguente infatti tal limite è ampiamente raggiunto, in essa tutto il ferro è passato nel residuo, ma non in combinazione con un resto alogenico, chè in tal caso dovrebbe aversi formazione di bleu solubile, o almeno dovrebbe aversi colorazione azzurra del deposito stesso. per aggiunta di prussiato giallo. Bisogna dunque concluderne che il deposito della 26ª soluzione è costituito interamente da idrato ferrico di Graham che non può assumere lo stato colloidale per

la presenza dell' acido solforico. Noi però non prenderemo questa soluzione 26ª, come quella in cui la decomposizione si faccia completa; la precedente (1 : 60000) dà indizio di traccio così esigue di ferro in rapporto col residuo alogenico, da autorizzarci a ritenere questa proporzione di 1 : 60000 come la più prossima a quella della completa decomposizione.

Dall'esame del quadro si rileva che la decomposizione è appena apprezzabile in soluzioni di 1 : 20 e comincia a manifestarsi per diluizioni superiori : in una soluzione di 1 : 200 si è già esercitata rispetto ad un terzo del sale, rispetto ai due terzi in una soluzione di 1 : 20000; è completa per diluizioni di 1 : 60000 circa. Anche pel solfato questa decomposizione si determina in 3 fasi distinte, a dare, cioè, il solfato monoidrato prima, poi il diidrato. da ultimo idrato ferrico. Se così non fosse, se fino da principio la decomposizione si esercitasse a dare idrato ferrico, non potremmo avere i primi liquidi perfettamente limpidi, e negli altri formazione completa di bleu solubile relativamente a tutta la massa del deposito insolubile. E si rileva ancora che il solfato monoidrato è facilmente solubile, poichè le soluzioni in cui conviene ammetterne la presenza sono limpidissime; e che leggermente solubile deve essere il solfato bi-idrato, se pur limpida è la soluzione 11ª in cui se ne è formato, se sale ferrico disciolto persiste ancora in liquidi in cui la formazione di questo sale basico è completa.

Certo che pel solfato ferrico, attesa la poca solubilità del derivato diidrato, e l' insolubilità dell' idrato ferrico, non può questo metodo di ricerca dare i resultati presentati pel cloruro e per nitrato, ad ogni modo possiamo concludere :

1° Che il solfato ferrico subisce esso pure la decomposizione idrolitica la quale è completa, per diluizioni di poco superiori ad 1 : 60000, in acido solforico e idrato ferrico che non può assumere lo stato colloidale.

2° Che essa decomposizione si esercita a formare prima il solfato monoidrato solubile, poi il diidrato leggermente solubile, i quali sono veri e propri sali basici, come lo dimostra il loro colore analogo a quello dell'idrato ferrico.

3° Che anche pel solfato può aversi ricostituzione intera di esso, quando con prussiato si perturbi l'equilibrio stabilitosi in liquidi, nei quali la quantità di acqua non è sufficiente ad impedire

l'azione dell'acido solforico sull'idrato ferrico che necessariamente si forma.

Conclusioni.

Dalle esperienze e dalle considerazioni consegnate in questa nota e nella precedente, si rileva che resta pienamente confermato quanto concludemmo rispetto al cloruro ferrico (¹) e cioè, che non solo, come dice W. Ostwald (²) " . . . i sali ferrici, anche ad acidi forti, " in soluzione acquosa, sono più o meno idroliticamente dissociati " in acido libero e idrato ferrico disciolto. . . . „ (eccezione fatta pel solfato pel quale l'idrato non assume lo stato colloidale) ma, anche, che a seconda del grado di diluizione devono considerarsi in soluzione o il salo normale o i derivati mono- e bi-idrossilati che si formano per azione idrolitica, la quale si esercita successivamente sostituendo con idrossile il residuo alogenico nel cloruro e solfato, costituendo invece gli acidi dinitrico e ortonitrico pel nitrato. Devesi aggiungere che, dipendentemente da un'azione secondaria del dinitrato ferrico sul nitrato, in soluzioni concentrate di questo conviene ammettere disciolto il sale $Fe^2O(NO^3)^4$.

Per i sali ferrici la sostituzione, diretta nel cloruro e solfato, indiretta nel nitrato, si può dire avvenuta relativamente a tutti i residui alogenici, quando per una parte in peso di essi sali sia presente acqua nella quantità di circa

120000	parti	pel	cloruro
80000	„	„	nitrato
60000	„	„	solfato.

Questi numeri non saranno esatti, nè potrebbero esserlo, stante le cause di errori inevitabili nei metodi tenuti: fra le quali conviene notare, principalmente, la difficoltà di preparare sali che corrispondano esattamente, alle formule; la difficoltà di preparare i vari gradi di diluizione dovendo misurare a volumi piccolissimi dei liquidi primitivi o grandissimi di acqua; e anche il metodo stesso

(¹) Gazz. chim. 25, II, 7.
(²) Wiss Grundl. d. an. Chem. 126.

di determinazione che, per quanto accuratamente praticato, è pur sempre un metodo colorimetrico. Pel solfato, poi, si aggiunge un'altra causa di errori, e grave, dipendentemente dalla poca solubilità del solfato diidrato, e dalla insolubilità dell'idrato.

Non sapremmo, infatti, decidere se il numero dato sarà maggiore del vero perchè se il solfato diidrato fosse stato solubile, l'acqua vi avrebbe agito in proporzione minore; oppure sarà minore, se l'idrato ferrico involgendo del solfato diidrato, lo avrà sottratto all'azione dell'acqua dando così parvenza di completa decomposizione prima che questa fosse realmente avvenuta.

Ad ogni modo, calcolando per ciascuno di questi sali, la quantità di acqua necessaria a separare dal ferro il residuo alogenico, in base alla quantità di acqua occorrente per decomporre un grammo dei sali stessi, troviamo in numeri tondi:

Pel residuo	Cl	. . .	6480000
„	„ NO^3	. . .	6430000
„	„ $\frac{SO^4}{2}$	. . .	3980000

Questi numeri poichè esprimono la quantità di acqua necessaria e sufficiente ad annullare l'azione degli acidi cloridrico, nitrico e solforico sull'idrato ferrico, potranno anche esprimere l'energia degli acidi stessi relativamente al ferro; dovranno, allora, essere proporzionali a quella che Thomsen chiamò *avidità degli acidi* o, il che è lo stesso, ai coefficienti di affinità di Guldberg e Waage [1].

Thomsen con dati termochimici potè rilevare che gli acidi cloridrico e nitrico hanno la stessa avidità, mentre l'acido solforico ne possiede una che è circa la metà:

1	molecola di acido	cloridrico	= 1
1	„ „	nitrico	= 1
1/2	„ „	solforico	= 0,49

Ora i numeri da noi dati stanno, press'a poco, nello stesso rapporto:

Pel residuo	Cl	6480000	1
„ „	NO^3	6430000	0,99
„ „	$\frac{SO^4}{2}$	3980000	0,61

[1] Remsen, Principles of. theor. Chem. 292 e 295.

Ne risulta quindi che tali coefficienti di affinità potranno misurarsi, non solo riferendosi ai dati termochimici di Thomsen, non solo coi metodi delle velocità dei processi chimici, o dei volumi chimici, o con gli altri di cui si valse W. Ostwald, ma anche riferendosi alla quantità di acqua necessaria per compiere sui vari sali la decomposizione idrolitica.

La concordanza fra i numeri da noi trovati e quelli di Thomsen è assoluta per gli acidi cloridrico e nitrico; per l'acido solforico le osservazioni già fatte giustificano pienamente il leggero disaccordo, il quale non ci pare possa toglier valore alle conclusioni presentate relativamente all'idrolisi del solfato ferrico: tanto più che l'accordo sarebbe stato perfetto ove la decomposizione idrolitica fosse risultata completa in soluzione di 1 : 50000 anzichè di 1 : 60000, corrispondentemente a una differenza in solfato ferrico di gr. 0,00033 $^0/_0$.

Dobbiamo aggiungere, da ultimo, che tutti i risultati qui descritti furono ottenuti alla temperatura del Laboratorio, circa 10^0 con poca differenza dal giorno alla notte, i quali risultati variano a temperature più elevate e sotto l'azione della luce diretta.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Dissociazione elettrolitica delle soluzioni in acido formico;

nota di UGO ZANNINOWICH TESSARIN.

(Estratto dalla tesi per la Laurea in Chimica).

(*Giunta il 30 dicembre 1895*).

Con questo lavoro mi sono proposto di portare un contributo ad una questione che da qualche tempo si studia sperimentalmente in questo Istituto; cioè: quale dipendenza esista fra la natura chimica e le proprietà fisiche di un solvente e la sua facoltà di dissociare elettroliticamente le sostanze che in esso si trovano in soluzione.

Come è noto vi sono due ipotesi su questo soggetto; una del Prof. Ciamician che farebbe sostanzialmente dipendere l'azione jonizzatrice del solvente dalle sue proprietà chimiche, l'altra del Prof.

Nernst, secondo la quale un liquido sarebbe tanto maggiormente atto a dissociare quanto maggiore è la sua costante dielettrica.

Tanto l'una che l'altra ipotesi hanno sin qui trovato una discreta conferma nei fatti osservati, poichè quella del Ciamician spiega assai bene la forte dissociazione degli elettroliti nell'acqua, nell'alcool metilico e così via; e quella del Nernst è appoggiata sul parallelismo che, così in prima approssimazione, sembra esistere fra i valori delle costanti dielettriche dei vari liquidi e quelli delle costanti di dissociazione.

Fra i diversi liquidi, quello che ha la massima costante dielettrica è l'acqua, dopo viene immediatamente l'acido formico.

Infatti per l'acqua il valore è $K = 75,50$, per l'acido formico è $= 62,00$ (1), mentre per l'alcool metilico, che secondo gli studi di G. Carrara è così fortemente dissociante, non è che 34,05.

Poichè secondo l'ipotesi del Nernst si può supporre che l'acido formico debba avere un'azione eminentemente jonizzante, mi parve di grande interesse studiarlo, tanto più che per esso potevansi eseguire non soltanto le determinazioni della conducibilità, ma anche quelle crioscopiche e così confrontare fra di loro le due serie di numeri che esprimono la dissociazione.

L'acido formico che adoperai proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino e venne purificato per distillazione. Bolliva benissimo a 101° (colonna nel vapore) alla pressione di 760 mm., aveva un peso specifico di 1,223 a 20°. Malgrado ciò il suo punto di congelamento era abbastanza basso. Dovetti farlo congelare diverse volte e solo dopo averlo compresso rapidamente fra carta da filtro lo ottenni puro. In principio il punto di congelamento era di 5°,65; per le successive purificazioni salì a 6°,5 a 6°,6 e finalmente a 6°,9 e 7°,1.

Alcune determinazioni di abbassamento di punti di congelamento di soluzioni formiche sono state fatte dal Raoult, ma le sostanze

(1) Questi valori sono tratti dalla memoria di Charles B " Thwiug - Eioe Beziehung zwischen Dielecktrizität Konstante und chemischer Konstitution des Dielecktri kums ". Zeitschrift für physikalische Chemie XIV, p. 286, anno 1894.

adoperate, come si vede qui sotto, erano quasi esclusivamente non elettroliti.

Soluzioni formiche	Abbassamento molecolare
Cloroformio	26,5
Benzolo	29,4
Etere	28,2
Aldeide	26,1
Acetone	27,8
Acido acetico	26,5
Formiato di brucina	29,7
" " potassio	28,9
Cloruro di arsenico	26,6

L'abbassamento molecolare medio proposto dal Raoult per l'acido formico è 27,7; quello che si deduce dal calorico latente di fusione è 28,4. Io però ho voluto controllare questi numeri facendo alcune determinazioni di peso molecolare con dei non elettroliti come benzolo e naftalina.

Il metodo adoperato nelle determinazioni è quello di Beckmann che fu seguito nei suoi più minuti particolari.

Sostanze adoperate	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
C_6H_6	0,910	0,30	0,329	25°,66
	1,630	0,54	0,331	25 ,81
	3,024	0,98	0,324	25 ,27
$C_{10}H_8$ [1]	0,481	0,10	0,228	29 ,18

Tenuto conto anche dei risultati da me ottenuti ho adottato il numero 27,7 come abbassamento molecolare per l'acido formico ed in base a questo numero ho poi calcolati i valori α del grado di dissociazione.

[1] La naftalina è pochissimo solubile e non si poterono fare concentrazioni più forti.

Nelle seguenti tabelle sono riportate le determinazioni crioscopiche da me eseguite ed ho avuto cura di scegliere, fra le sostanze solubili nell' acido formico, quelle che nell' acqua sono fortemente dissociate, come i sali sodici, potassici e ammonici di acidi forti e gli acidi cloridrico e tricloracetico.

Sostanze adoperate	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Grado di dissociazione
KCl	0,341	0,22	0,647	48°,20	0,74
	0,717	0,43	0,599	44 ,62	0,61
	1,055	0,64	0,666	45 ,14	0,62
	1,696	1,03	0,607	45 ,22	0,63
	2,263	1,38	0,609	45 ,37	0,63
	3,446	2,10	0,609	45 ,37	0,63
NaCl	0,341	0,28	0,821	48 ,02	0,73
	1,526	1,18	0,773	45 ,22	0,63
	2,467	1,98	0,786	45 ,98	0,66
	4,644	3,73	0,804	46 ,37	0,69
NH_4Cl	0,362	0,29	0,801	42 ,85	0,54
	0,938	0,75	0,799	42 ,74	0,54
	1,293	0,99	0,765	40 ,92	0,47
	1,903	1,43	0,751	40 ,17	0,45
	2,888	2,23	0,772	41 ,30	0,49
LiCl	0,842	0,95	1,13	48 ,62	0,76
	1,885	1,26	1,20	51°	0,82

Sostanze adoperate	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Grado di dissociazione
KBr	2,201	0,84	0,381	45°,33	0,63
	3,632	1,46	0,396	47 ,12	0,70
	6,542	2,59	0,395	47°	0,69
NaBr	1,522	0,62	0,407	41 ,92	0,51
	2,509	1,04	0,414	42 ,64	0,54
	4,995	2,15	0,430	44 ,29	0,60
NH_4Br	1,769	0,78	0,440	43 ,12	0,55
	2,629	1,39	0,528	51 ,74	0,86
	3,893	1,92	0,490	48 ,02	0,73
HCl	1,82	0,64	0,351	12 ,81	—
	2,20	0,84	0,381	13 ,90	—
CH_3COOH	1,250	0,52	0,416	24 ,96	—
CCl_3–COOH	1,363	0,26	0,190	31 ,06	0,12
	1,367	0,24	0,175	28 ,61	0,03
	2,876	0,56	0,194	31 ,71	0,15

Dalla sopraesposta tabella si vede che l'acido formico dissocia abbastanza bene i sali formati da basi ed acidi forti come *cloruro potassico, bromuro potassico, bromuro ammonico,* mentre non dissocia affatto l'*acido cloridrico* e l'*acido tricloracetico.*

Per i sali, malgrado che la concentrazione sia abbastanza forte, il grado di dissociazione è generalmente superiore ad $^1/_2$ e non è tanto distante da quello degli stessi elettroliti in soluzione acquosa.

Per darne un'idea riporto alcuni dei valori calcolati per gli stessi sali ad una diluizione di 0,1 p. $^0/_0$ da Arrhenius.

	α
Cloruro di litio	0,99
" sodico	0,90
" potassico	0,82
" ammonico	0,88
Bromuro potassico	0,90

E se si considera che in queste soluzioni acquose la concentrazione è molto più piccola di quella delle soluzioni acide da me preparate, si vede che per questi sali l' azione dissociante dell' acido formico è assai energica.

Invece, cosa strana, all'opposto dei sali, l'acido cloridrico si comporta come non elettrolite ed anzicchè mostrare di dissociarsi nell'acido formico dà un abbassamento molecolare metà del normale mostrando come di formare una molecola doppia.

L'acido acetico non dà affatto indizio di dissociazione, l' abbassamento molecolare è affatto normale. Così pure assai prossimo al normale è l'acido tricloracetico che in soluzione acquosa è un acido fortemente dissociato, quasi quanto l'acido cloridrico; sembra dunque esserci una specie di contraddizione fra il comportamento dei sali e quello degli acidi.

Un analogo comportamento, — cioè quello di mostrare un peso molecolare doppio, era stato osservato per l' acido cloridrico in soluzione acetica, ma per questo solvente, mentre si erano fatte numerose determinazioni di sostanze non molto dissociate, mancavano affatto delle determinazioni di veri elettroliti. Ho esaminato perciò due sali in soluzione acetica per vedere se anche in questo solvente, il quale però ha una costante dielettrica molto più bassa, (K=10,3) si notasse un egual comportamento pei sali in soluzione.

Ho scelto fra i sali due che meglio si prestavano per la loro solubilità, cioè il bromuro sodico ed il cloruro di litio, gli altri o non si scioglievano affatto o erano troppo poco solubili.

Eccone i risultati ottenuti.

Soluzioni acetiche.

Sostanze adoperate	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Grado di dissociazione
NaBr	0,607	0,22	0.362	37°,28	0,35
	0,768	0,26	0,336	34 ,92	0,26
	1,163	0,39	0,335	34 ,51	0,25
	1,398	0,45	0,321	33 ,05	0,20
LiCl	0,765	0,29	0,379	16°,10	—
	1,266	0,46	0,363	15 ,43	—
	2,454	0,96	0,391	16 ,62	—

Come si vede per le soluzioni antiche l'andamento è ben diverso. Il bromuro sodico dà valori quasi normali, mentre il cloruro di litio dà valori di circa la metà del normale cioè avrebbe in soluzione aoetica un peso molecolare doppio, proprio come l'acido cloridrico ([1]).

Le determinazioni della conducibilità elettrolitica delle soluzioni in acido formico sono state eseguite al solito col metodo di Kohlrausch, seguendo le prescrizioni di Ostwald. Si presenta qui però una certa difficoltà, giacchè l'acido formico è di per sè abbastanza conducente, quindi io dovetti sempre dedurre dalla conducibilità molecolare calcolata nel solito modo, quella propria dell'acido for-

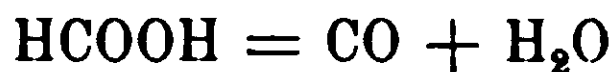
([1]) Mentre si correggevano le bozze di stampa di questa Nota il Prof. Hantzsch in una sua comunicazione privata fece gentilmente sapere che egli pel cloruro di litio aveva ottenuto numeri più elevati e che di poco si scostavano dal normale. Avendo ripetuto le esperienze mi sono potuto convincere che piccolissime quantità di acqua nell'acido acetico hanno una grande influenza quando si tratti delle soluzioni di cloruro di litio; così per un acido che fondeva a 16°,47 ebbi come abbassamento molecolare 28,66, mentre per un altro che fondeva a 15°,50 ebbi 18,53. Ritengo quindi che i numeri dati nella tabella sieno un po' troppo piccoli, ma credo indubitabile che il cloruro di litio dia abbassamenti minori del normale.

mico riportata al numero dei litri in cui era sciolta la grammi-molecola.

Sulla conducibilità propria dell'acido formico non esistono che i lavori di Hartwig [1] il quale trovò che l'acido formico può avere le seguenti conducibilità (ridotte nell' unità adottate da noi) alle seguenti temperature :

0°	=	0,469
10°		0,6473
30°		0,7992

L' acido formico da me esaminato che bolliva a 101° ed aveva il peso specifico di 1,223 a 20°, aveva una conducibilità di 0,7054 a 25°; dopo ripetuti congelamenti, separando la parte rimasta liquida, la conducibilità discese a 0,5566, a 0,3703 e nelle ultime frazioni a 0,2929 ; 0,2017 ; 0,2911. Noto che le conducibilità così ottenute sono di acidi di preparazione diversa e perciò la loro coincidenza presenta un alto grado di certezza. La differenza coi valori di Hartwig è evidentemente dovuta al metodo di purificazione, perchè probabilmente l'acido formico, come fa del resto anche l'acido acetico, durante la distillazione si scompone secondo l'equazione :

$$HCOOH = CO + H_2O$$

L'elevata conducibilità che si osserva anche dopo le purificazioni fatte, io credo debba attribuirsi o ad una reale dissociazione dell'acido formico nei suoi joni, o, più probabilmente, a piccole quantità d'acqua che malgrado ogni cura non si riesce ad eliminare.

Quest'acqua sarebbe più dissociata qui che non in soluzione acquosa come è già stato osservato per le soluzioni in alcool metilico da G. Carrara.

Nei due casi dove si arrivò a soluzioni molto diluite si cercò di dedurre il valore di $\mu\infty$, cioè del limite verso il qualo tende la conducibilità. Il valore di $\mu\infty$ venne determinato col calcolo nello stesso modo di altri sperimentatori [2].

[1] Wiedemann's Annalen XXXIII, pag. 58, anno 1888
" " XLIII, pag. 828, anno 1891.

[2] Ostwald, Lehrbuch, II, pag. 692.

Supponendo verificata la legge della diluizione

$$K = \frac{m^2}{v(1-m)} \qquad \text{dove } m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

ossia

$$K = \frac{\mu_v{}^2}{v(\mu_\infty - \mu_v)\mu_\infty}$$

Se k è costante esisterà la stessa relazione, perciò :

$$\frac{\mu_v{}^2}{v\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)} = \frac{\mu_{v_1}{}^2}{v_1\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_{v_1})}$$

Quindi per mezzo di due esperienze si può ricavare facilmente il valore di $\mu\infty$.

Cloruro potassico.

v	μ	m	k
32	40,7	0,659	0,0398
64	43,51	0,716	0,0282
128	48,74	0,802	0,0259
256	54,39	0,892	0,0298
512	57,32	0,943	0,0373
(1024)	(57,76)		
(2048)	(88,64)		
(4096)	(64,72)		

$\mu\infty = 60,78.$

Nel calcolo per i valori di $\mu\infty$ i valori da 1024 in là non vennero presi in considerazione perchè la conducibilità del solvente era molto superiore alla conducibilità della sostanza. La frazione dissociata stando ai valori m cosí dedotti sarebbe molto grande.

Cloruro sodico.

v	μ	m
1,943	23,49	0,494
3,141	26,94	0,565

v	μ	m	h
32	37,40	0,787	0,0908
64	39,43	0,829	0,0644
128	41,15	0,866	0,0437
256	43,95	0,925	0,0446
512	45,62	0,960	0,0450
(1024)	(52,02)		

$$\mu\infty = 47{,}51.$$

Anche per questo sale ho dovuto dedurre i valori di $\mu\infty$ dalle diluizioni non oltrepassanti il $v = 512$ per le ragioni sopradette.

Per il cloruro sodico poi ho esaminato anche la conducibilità di due soluzioni aventi la stessa concentrazione di quelle che avevano servito per le determinazioni crioscopiche. Così per questo caso il confronto dei valori di α riesce assai interessante.

Chiamo α_t i numeri ricavati dalle esperienze crioscopiche, α_c quelli relativi alle determinazioni di conducibilità.

Concentrazione	μ_t	μ_c
1,526	0,63	0,49
2,467	0,66	0,57

Se si osservano i valori trovati da Arrhenius e ritenuti come concordanti, si vede che ne esistono di quelli per i quali le diversità sono molto maggiori non solo, ma per lo stesso cloruro sodico in soluzione acquosa, alla concentrazione di 0,1 p. $^0/_0$ si osservano differenze presso a poco della stessa natura.

α_t	α_c
0,90	0,82

con differenza di 0,08, mentre per le soluzioni formiche le differenze son 0,14 e 0,09; perciò qui si può concludere che si ha lo stesso valore di α, tanto se si misura coll'abbassamento del punto di congelamento, quanto colla conducibilità elettrolitica.

Anche per le soluzioni di cloruro sodico la dissociazione sarebbe notevole.

Quanto ai valori di k si vede che essi non sono costanti, tuttavia per il cloruro potassico esiste una certa approssimazione e le dif-

ferenze sono meno forti che per il cloruro sodico, per quanto però non si possa parlare dell' applicazione della legge della diluizione quando i valori son più che doppi dalla prima all'ultima diluizione.

Questo fatto però è normale per gli acidi, sali e basi fortemente dissociati.

Acido cloridrico.

v	μ
2,931	29,58
5,862	30,81
11,724	30,72
23,448	30,59
46,896	31,11

Questo comportamento dell'acido cloridrico, cioè di un acido fra i più energici che si conoscano, che in soluzione formica si comporta come se fosse assai poco dissociato è veramente stranissimo, ma in perfetto accordo con quanto ho già trovato per il punto di congelamento.

Qui naturalmente non si può parlare di valori di α, come non se ne poteva parlare nelle determinazioni crioscopiche, perchè l'acido si mostrò in soluzione come costituito da due molecole anzichè suddiviso nei suoi joni.

Di questo comportamento quale potrebbe essere la spiegazione? Si potrebbe invocare la possibile dissociazione dell'acido formico puro nei suoi joni, o quella delle tracce d'acqua che vi si potrebbero trovare, la quale, come dissi a suo tempo, è talmente elevata da mostrare una conducibilità sua propria quale non si potrebbe prevedere che in una soluzione acquosa. Questa naturale dissociazione dell' acqua nel solvente o del solvente stesso fa sì che in esso ci sia già un numero grandissimo di idrogenjoni, la presenza dei quali impedirebbe la dissociazione dell'acido cloridrico.

Acido tricloracetico.

Qui oltrechè riportare le conducibilità molecolari, riporto direttamente le conducibilità specifiche della soluzione, che danno un'idea

più esatta dell'inalterabilità della conducibilità coll'aumentare della diluizione, proprio come se si fosse aggiunto solvente a solvente.

La conducibilità propria del solvente è 0,2917.

v	conducibilità specifica della soluzione	μ
0,5877	0,3133	0,013
1,1750	0,3225	0,036
2,3400	0,3215	0,070
4,6800	0,3249	0,155

Gli aumenti nei valori di μ sono dovuti piuttosto all'aumentare dei valori di v che a variazioni della conducibilità delle soluzioni, la quale si può dire eguale a quella del solvente.

Quest'acido dunque non è affatto dissociato in soluzione formica, mentre in soluzione acquosa lo è completamente. Anche per questo varrebbe la stessa spiegazione data per l'acido cloridrico.

La conclusione che può trarsi dalle mie esperienze è che in realtà l'acido formico dissocia elettroliticamente con molta energia i sali —e ciò andrebbe d'accordo colla sua elevata costante dielettrica— mentre non dissocia affatto gli acidi—anche quelli che lo sono quasi completamente nell'acqua; anzi, più ancora, sembra che gli acidi assumano in esso una aggregazione molecolare più elevata di quella che corrisponde alla loro molecola semplice.

Nell'acido acetico questa proprietà di permettere molecole doppie la troviamo ancora più pronunziata di più in esso acido gli altri sali non sembrano dissociati. Onde apparirebbe che il fatto di possedere, il solvente, una elevata costante dielettrica o non fosse sempre di per sè solo causa sufficiente a provocare e ad agevolare la dissociazione elettrolitica, oppure che in alcuni casi delle cause perturbatrici, come forse per l'acido formico la dissociazione propria del solvente, o tracce d'acqua dissociata agissero nel senso di impedire o di ritardarne la dissociazione.

Del resto è generale il fatto che l'ordine di dissociazione delle varie sostanze non è sempre lo stesso nei diversi solventi, il che mostra come il fenomeno della jonizzazione non possa mettersi in dipendenza assoluta ed esclusiva da una sola proprietà fisica, pur

ammettendo che ne possa essere principale fattore la costante dielettrica.

Prima di chiudere questa Nota adempio al grato dovere di ringraziare il dottor G. Carrara per i consigli e gli aiuti di cui mi fu largo durante le mie ricerche.

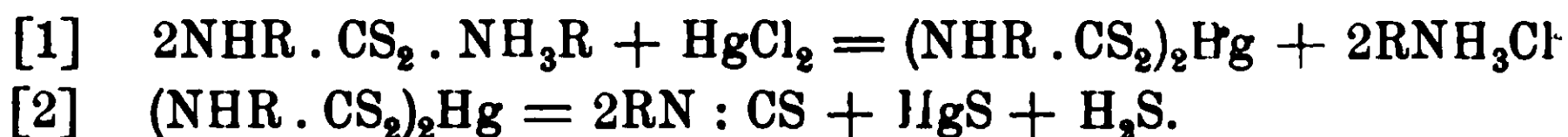
Padova. Istituto Chimico della R. Università. Ottobre 1895.

Sulla preparazione dei senfoli alifatici e sul loro comportamento coll'idrogeno solforato;

nota di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta l'8 gennaio 1896*).

Il metodo di Hofmann per la preparazione dei senfoli della serie alifatica consiste, come è noto, nel trattare la soluzione degli alchilditiocarbamati con cloruro mercurico e decomporre, per distillazione con vapor d'acqua, il sale mercurico che si produce :

[1] $2NHR.CS_2.NH_3R + HgCl_2 = (NHR.CS_2)_2Hg + 2RNH_3Cl$
[2] $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN:CS + HgS + H_2S.$

Impiegando però la quantità di sublimato indicata da queste equazioni, non si ottiene mai un buou rendimento in senfolo, e già Hofmann [1] aveva riconosciuto la convenienza di impiegare una quantità doppia di cloruro mercurico. Naturalmente quando si impiegano due molecole di sublimato, una di esse va a combinarsi colle due molecole di cloridrato della base formatasi nella reazione [1], il sale doppio $(RNH_3Cl)_2.HgCl_2$ si precipita assieme all'aichilditiocarbamato di mercurio e poi si decompone coll' idrogeno solforato proveniente dalla reazione [2] ricostituendo il cloridrato della base, il quale si ritrova sempre alla fine dell' operazione in quantità teorica; sicchè in definitiva l'eccesso di sublimato non fa che impedire la produzione dell'idrogeno solforato.

[1] Berichte 7, 512.

In un mio precedente lavoro ([1]) avevo non soltanto osservato quanto dice Hofmann, cioè che il rendimento in senfolo è molto migliore impiegando la quantità doppia di sublimato che non adoperandone solo la quantità teorica; ma avevo anche notato che in quest' ultimo caso si produce una quantità rilevante della tiourea corrispondente.

Parendomi non privo di interesse di spiegare l'influenza esercitata nella reazione dall' eccesso di cloruro mercurico, ho eseguito le seguenti esperienze partendo sempre da 10 gr. di base.

Propilamina. — Il propilditiocarbamato di propilammonio, ottenuto secondo le indicazioni di Rudneff, fu sciolto in acqua, e dopo trattamento colla quantità teorica di cloruro mercurico, distillato in corrente di vapore. Si svolse idrogeno solforato e passò il propilsenfolo mescolato con un po' di dipropiltiourea, mentre nel pallone, assieme al cloridrato di metà della base impiegata, restò sciolta una discreta quantità di tiourea che fu ricavata concentrando il liquido sino a piccolissimo volume. La parte volatile fu ridistillata parecchie volte col vapore e si arrivò così a separare dal propilsenfolo la dipropiltiourea ([1]). Si ottennero gr. 3 di senfolo bollente a 155-160° e gr. 1,8 di dipropiltiourea fusibile a 68°.

Operando colla quantità doppia di cloruro mercurico non si svolse idrogeno solforato e si ottennero gr. 8 di senfolo bollente a 154-155° e nessuna traccia della tiourea.

Hecht ([1]), che nella preparazione del propilsenfolo aveva adoperato la quantità teorica di sublimato, ottenne anch' esso dipropiltiourea e poco senfolo.

Isobutilamina. — Impiegando la quantità teorica di sublimato si ebbero gr. 3,8 di isobutilsenfolo bollente a 165-170° e gr. 0,7 di diisobutiltiourea, fusibile ad 88-89°.

Colla quantità doppia di cloruro mercurico non si ottenne affatto tiourea, e si formarono gr. 6,7 di isobutilsenfolo bollente a 167-168°.

Isoamilamina. — Il corrispondente ditiocarbamato essendo insolubile nell'acqua, fu sciolto in alcool ed addizionato della quantità

([1]) Gazz. chim. **24** (2), 277.

([2]) Ho osservato che questa e le tiouree delle quali farò parola in seguito, sono parzialmente trasportate dal vapor d'acqua soltanto quando si trovano in presenza di senfoli.

([3]) Berichte, **23**, 281.

teorica di sublimato in soluzione alcoolica. Aggiungendo acqua e distillando col vapore passarono gr. 3,1 di senfolo assieme a piccola quantità di tiourea. Altra tiourea rimase mescolata col solfuro di mercurio dal quale si estrasse per ebollizione con alcool; in totale si ebbero gr. 0,9 di diisoamiltiourea fondente a 70-71°.

Impiegando la quantità doppia di sublimato non si formò tiourea, e si ebbero gr. 7,1 di isoamilsenfolo bollente a 188-189°.

Eptilamina. — Operando in soluzione alcoolica come nel caso precedente, e colla quantità teorica di cloruro mercurico, si ebbero appena tracce di eptilsenfolo molto impuro e gr. 5,6 di dieptiltiourea fusibile a 58°, che per la maggior parte rimase mescolata al solfuro di mercurio.

Colla quantità doppia di sublimato si ottennero invece gr. 6,2 di senfolo bollente a 234-238° e neanche tracce della tiourea.

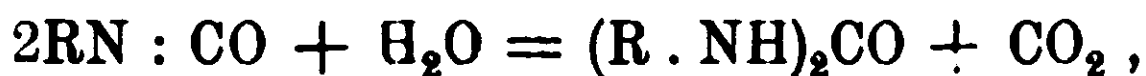
Isoundecilamina ([1]). — Colla quantità teorica di cloruro mercurico ed operando sempre nelle identiche condizioni, si ebbero in un caso gr. 2 di senfolo molto impuro e gr. 3,5 di diisoundeciltiourea fusibile a 50-51°; in un altro appena tracce di senfolo e gr. 5,6 di tiourea.

Invece colla quantità doppia di sublimato non si formò tiourea e si ottennero gr. 5,7 di isoundecilsenfolo bollente a 163-164° alla pressione di 17 mm. In questo caso assieme al solfuro mercurico si trovò una piccola quantità (gr. 0,4) di diisoundecilurea fusibile a 94°.

Da queste esperienze risulta che, colla quantità teorica di cloruro mercurico, mentre si sviluppa idrogeno solforato, si forma al massimo il 40 p. °/$_0$ di senfolo e quantità variabili e talora considerevoli della dialchiltiourea corrispondente; adoperando invece il doppio di cloruro mercurico ed impedendo in tal modo la produzione di idrogeno solforato, si forma più del 90 °/$_0$ di senfolo e nessuna traccia di tiourea. Inoltre i senfoli che si ottengono nel primo caso sono sempre impuri e colorati più o meno in giallo, mentre che quelli ottenuti colla doppia quantità di sublimato sono incolori ed hanno punto di ebollizione costante. È quindi naturale di attribuire il piccolo rendimento in senfoli e la formazione delle tiouree, nel caso che si impieghi solo la quantità teorica di cloruro

([1]) Gazz. chim. **24** (2), 277.

mercurico, alla produzione di idrogeno solforato il quale deve combinarsi con una parte del senfolo formando la tiourea. Infatti, come l'acqua agisce sulle alchilcarboimidi per dare le dialchiluree :

$$2RN : CO + H_2O = (R.NH)_2CO + CO_2 ,$$

non mi parve improbabile che coll' idrogeno solforato le alchiltiocarboimidi dovessero formare le corrispondenti dialchiltiouree :

$$2RN : CS + H_2S = (R.NH)_2CS + CS_2$$

Per vero dire si ammette che l' idrogeno solforato non agisca sui senfoli della serie grassa, ma bensì sui loro isomeri, gli eteri solfocianici, con produzione di ditiocarbamati; ma io ho constatato che questa opinione è erronea e che anzi la reazione avviene facilmente con produzione delle tiouree [1].

Facendo infatti passare una corrente di idrogeno solforato sull'etil-, isobutil-, ed eptilsenfolo sospesi nell'acqua che si mantiene all' ebollizione in un palloncino munito di un refrigerante ascendente, dopo qualche ora tutto il senfolo è trasformato nella tiourea corrispondente.

Lo scarso rendimento in senfoli, quando si impiega solo la quantità teorica di cloruro mercurico, dipende dunque dal fatto che una parte dell' idrogeno solforato che si produce nella reazione si addiziona col senfolo, ed è per questa ragione che nella preparazione dei senfoli conviene adoperare la quantità doppia di cloruro mercurico, onde impedire la formazione dell'idrogeno solforato.

Terminerò questa nota colla descrizione dell' eptilsenfolo e della tiourea corrispondente che preparai in questa occasione e che non sono conosciuti.

Eptilsenfolo $C_7H_{15}N : CS$. — Liquido incoloro, mobilissimo, meno denso dell'acqua, con un leggiero odore sgradevole. Bolle alla temperatura di 238° (H_0 = 732,9 mm., colonna nei vapori).

[1] Nel trattato di Beilstein (pag. 1282) è detto che l' idrogeno solforato non si combina coi senfoli grassi; però non ho potuto trovare nella letteratura se realmente qualcuno abbia ciò dimostrato.

Gr. 0,2602 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto (H_0 = 742,93, t = 16°), ossia gr. 0,022937.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{15}NS$
Azoto	8,81	8,91

Dieptiltiourea $CS(NH . C_7H_{15})_2$. — Fu preparata facendo agire l'alcool sull'eptilditiocarbamato di eptilammonio fino a che non si svolse più idrogeno solforato; ovvero facendo agire idrogeno solforato sull'eptilsenfolo sospeso nell' acqua mantenuta all' ebollizione. È insolubile nell'etere, nell'acetone e nella benzina, abbastanza solubile a caldo e poco a freddo nell'acqua, negli eteri di petrolio e nell'alcool. Da quest'ultimo solvente si separa in lamine splendenti fusibili a 58-59°.

Gr. 0,2481 di sostanza fornirono cc. 21,8 di azoto (H_0 = 733,44, t = 12°), ossia gr. 0,025076.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{32}N_2S$
Azoto	10,10	10,29

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Gennaio 1896.

Sulle determinazioni volumetriche del piombo;

di A. LONGI e L. BONAVIA.

(Giunta il 15 gennaio 1896).

I metodi volumetrici per la determinazione del piombo godono fino ad oggi presso gli analisti di ben poca fiducia. Generalmente vien detto che tali metodi non presentano tutta la semplicità che in particolar modo sarebbe desiderabile per la parte tecnica o che non sono tali da poter fornire esatti risultati, cosicchè da molti trattatisti viene consigliato di tenersi lontani da tali determinazioni e di preferire pel piombo i metodi ponderali nonostante il

tempo assai maggiore e le maggiori difficoltà e le cure che essi richiedono [1].

Però nonostante che le determinazioni volumetriche del piombo siano state poste in discredito, pure non abbiamo trovato che quello che per esse, quasi senza alcuna esclusione, si afferma, specialmente in rapporto alla loro esattezza, sia pienamente giustificato dai risultati di studi che su tali metodi siano stati fatti.

In tale stato di cose, considerando di quanta importanza siano le determinazioni del piombo nella tecnica metallurgica e quanta ne avrebbe ancora sul campo dell'igiene il possesso di metodi volumetrici capaci di fornire pel piombo risultati attendibili, noi stimammo conveniente di sottoporre ad uno studio di revisione i principali metodi che, per questo scopo, sono stati fino ad oggi proposti, a fine di giudicare del loro valore e di migliorare quelli che, presentando un qualche difetto, fossero risultati suscettibili di modificazioni o correzioni.

Per la esecuzione di questo lavoro noi facemmo sempre uso di reattivi purissimi e quelli di cui ci servimmo per la preparazione delle soluzioni titolate, furono da noi stessi portati nelle condizioni di assoluta purezza.

Gli istrumenti di misura (palloni, burette e pipette), furono tutti controllati a peso con acqua a t. 15^0 e quando, in seguito a questo controllo, fu necessario, applicammo ad essi le correzioni opportune.

Salvo pochissime eccezioni, noi facemmo costantemente uso di soluzioni normali, ma poichè nel corso delle nostre esperienze ci avvenne di impiegare due soluzioni normali di una stessa sostanza, l'una preparata per precipitazione e l'altra per ossidazione o riduzione, oppure, nelle determinazioni *per eccesso*, uno stesso reattivo funzioni in prima da precipitante e dopo da ossidante o riducente, così, in questi casi e tutte le volte che lo credemmo utile per evitare alcun dubbio sopra la interpetrazione dei documenti da noi presentati, indicheremo con N^p le soluzioni normali per precipitazione e eoo N^o quelle per ossidazione o riduzione.

[1] R. Fresenius, Anleitung sur quantit. chem. Analise 6ª Aufl., p. 318.— J. Post, Chemische - Technische Analyse 1881, p. — B. Kerl. Muspratt's technische Chemie 2ª Auf. I, p. 1511. — Birnbaum, Feliag's Handwörterbuch der Chemie II, p. 98.

Per i calcoli usammo i pesi equivalenti adottati da Fresenius nella 6ª edizione del suo trattato di Analisi.

Qui sotto diamo l'elenco dei metodi fino ad oggi proposti per la determinazione volumetrica del piombo, indicando l'anno della loro pubblicazione, l'autore e dove la pubblicazione fu fatta.

Titolazione per mezzo dei solfuri alcalini.

1846, F. Domonte (Journ. f. prakt. Chem. XXXVIII, 306).

1882, Casamajor (Ann. de Chim. et de Phys. [5ᵉ serie] XXVI, p. 141).

Precipitazione con acido ossalico e determinazione dell'acido ossalico precipitato o del suo eccesso.

1858, W. Hempel (Liebig's Jahresbericht, p. 627).

1873, F. Mohr (Zeitschrift f. analy. Chem. XII, 146).

Precipitazione allo stato di PbO^2 e determinazione di esso coi riducenti.

1854, Streng (Poggendorff's Annalen XCII, 57).

1881? J. Post (Chemische-technische Analyse 1881, p. 295).

Titolazione con bicromato potassico o precipitazione con lo stesso reattivo e determinazione dell' acido cromico precipitato o del suo eccesso.

1853, H. Schwarz (Dingler's polytech. Journ. CXXVIII, 51).

1863 " " " " " CLXIX, 284).

1877, H. Pellet (Bullet. de la soc. chim. XXVI, 249).

1880, W. Diehl (Zeitschrift f. analy. Chem. XIX, 306)

1881, Roux (Bullet. de la soc. chim. XXXV, 296).

Titolazione con ferrocianuro potassico o precipitazione con lo stesso reattivo e determinazione dell'acido ferrocianidrico precipitato o del suo eccesso.

1865, Graeger (Journ. f. prakt. Chem. XCVI, 330).

1889, Jvon (Journ. de Pharm. et Chim. XIX, 18).

Precipitazione cogli jodati alcalini
e determinazione dell'eccesso di acido jodico.

1879, C. Cameron (Chemical News XXXVIII, 145).

Titolazione per mezzo del permanganato potassico
in condizione alcalina.

1881, Haswell (Dingler's polytech. Journ. CCXXXI, 393).
1882, v. Jüptner (Repertorium d. analy. Chem. II, 72).

Precipitazione allo stato di PbS, trattamento di esso
con $AgNO^3$ in eccesso e determinazione di quest' ultimo.

1881, M. Balling (Oesterr. Zeitschf. f. Berg- u. Hüttenwesen, p. 17).

Precipitazione allo stato di $PbCO^3$
e determinazione alcalimetrica di esso.

1875 ? F. Mohr (Titrirmethode 2e Aufl., p. 118).

Titolazione per mezzo del solfato potassico.

1875 ? F. Mohr (Titrirmethode 6e Aufl., p. 474).

Titolazione per mezzo del molibdato ammonico.

1888, C. Schindler (Zeitschrift f. analy. Chem. XXVII, 137).

La nostra revisione non si estese su tutti; noi prendemmo in considerazione solo quelli il cui valore non era stato ancora sufficientemente dimostrato o che non erano stati ancora studiati e che per le reazioni sulle quali sono fondati, per la relativa facilità con la quale possono ottenersi soluzioni titolate perfette dei reattivi impiegati o per la rapidità della loro esecuzione, giudicammo suscettibili di dare buoni risultati o di offrire per la loro speditezza un qualche interesse pratico; tralasciammo perciò di occuparci di quelli di Streng, di Post, di Schwarz (1853), di Cameron, di Balling, di Schindler, di quello alcalimetrico di Mohr e dell'altro, dello stesso autore, per titolazione col solfato potassico.

Titolazione per mezzo dei solfuri alcalini.

Flores Domonte propose di determinare il piombo precipitandolo con una soluzione titolata di solfuro di sodio [1] in modo simile a quello ideato da Pelouze [2] per la determinazione volumetrica del rame.

Per titolare la soluzione del solfuro di sodio l' autore discioglie nell'acido nitrico una determinata quantità di piombo e soprasatura con idrato potassico fino a soluzione completa dell' idrato di piombo. Riscalda fin presso alla ebollizione, aggiunge il solfuro di sodio e riscalda di nuovo di tempo in tempo affinchè il solfuro di piombo possa meglio deporsi. Nel liquido limpido sovrastante si avverte molto bene, secondo l'autore, quando il solfuro sodico ha cessato di produrre precipitato.

36 anni dopo P. Casamajor ripresentò il metodo di Domonte un poco modificato; per la soluzione dell' idrato di piombo, anzichè impiegare idrato potassico, egli impiega una soluzione alcalina di sale di Seignette.

Su questo metodo però non fu presentato nè da Domonte, nè da Casamajor alcun documento analitico.

Per la sua speditezza esso avrebbe potuto avere una certa importanza pratica per cui stimammo bene di prenderlo in esame, però i risultati che ottenemmo nelle poche prove fatte sulla titolazione della soluzione di solfuro di sodio, furono tutt' altro che buoni.

Per prove eseguite con 20 cc. di $Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$ la quantità di sòlfuro sodico che fu necessario aggiungere fino a che nel liquido limpido non notammo più alcuna produzione di precipitato furono le seguenti :

		cc.
(Domonte)	1	50,5
	2	49,5
	3	48,0
(Casamajor)	4	49,7
	5	48,5
	6	47,3

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1846, XXXVIII, 306.

(2) Compt. rend. 1846, XXII, 185.

Abbiamo voluto provare ad eseguire la precipitazione a freddo. In questa condizione il precipitato ba in prima una colorazione rossiccia, poi per le successive aggiunte di solfuro sodico, si fa nero. Dapprima si depone assai prontamente ed il liquido si fa limpido, più tardi la deposizione diviene lenta ed il liquido rimane torbido per un tempo lunghissimo. Impossibile quindi avvertire se le ultime aggiunte di solfuro sodico producano o no precipitato: ricorremmo perciò alla tocca sulla carta nel modo indicato da Mohr (1) prendendo l'acetato di piombo come indicatore ed i volumi di soluzione di solfuro sodico che occorsero per 20 cc. di $Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$ furono:

		cc.
(Domonte)	1	59,0
	2	56,7
	3	55,0
(Casamajor)	4	58,6
	5	54,2
	6	56,0

I risultati da noi ottenuti ci autorizzano quindi a dichiarare che il metodo della precipitazione coi solfuri alcalini, per la grande difficoltà che presenta al riconoscimento del termine della reazione, non merita alcuna fiducia.

Precipitazione per mezzo dell'acido ossalico
e determinazione dell'acido ossalico precipitato o del suo eccesso.

La determinazione del piombo per mezzo dell' acido ossalico fu proposta da W. Hempel. Il metodo di Hempel consiste nel trattare la soluzione del sale di piombo con ammoniaca e con uu eccesso di acido ossalico e nel determinare, per mezzo del permanganato potassico, l'acido ossalico eccedente oppure quello precipitato allo stato di ossalato di piombo. Noi non potemmo avere la memoria originale di Hempel (2) e di essa solo ne sappiamo quello che ne fu riferito nell' Jahresbericht di Liebig (3): non ci è noto quindi

(1) Titrirmethodo, 6e Aufl.. p. 456.
(2) Mém. sur l'emploi de l'ac. oxalique dans les dosages à liqueurs titrées. Lausaune 1853.
(3) Jahresberichte 1853, p. 627.

precisamente in quali condizioni Hempel eseguisca questa determinazione. Sappiamo solo come egli determina la precipitazione dell'ossalato e che discioglie con acido nitrico l'ossalato di piombo formatosi per determinare in esso l'acido ossalico precipitato.

Circa a quest'ultima condizione, agli inconvenienti cioè ai quali può portare la presenza dell'acido nitrico nelle determinazioni dell'acido ossalico, parleremo io seguito, ma possiamo dir subito che un tal modo di procedere non può condurre a soddisfacenti risultati giacchè Rose asserisce ([1]), e noi pure l'abbiamo verificato, che i sali alcalini e soprattutto quelli ammoniacali disciolgono quantità considerevoli di ossalato di piombo.

Se si eccettuano le osservazioni e le modificazioni introdotte da F. Mohr ([2]), noi non abbiamo trovato su questo metodo alcun altro lavoro, nè sappiamo quindi che esso sia stato mai sottoposto a severo controllo.

Noi volemmo in prima stabilire fino a qual grado di esattezza poteva giungersi determinando il piombo dall'eccesso di acido ossalico impiegato por precipitarlo.

A determinate quantità di nitrato di piombo (soluzioni titolate), poste in palloncini graduati di 250 cc., aggiungemmo una quantità di acido ossalico uguale a due volte la quantità necessaria per la formazione dell'ossalato e quindi tanta acqua fino a portare al segno. Si filtrò in matraccio asciutto ed attraverso a filtro pure asciutto tenendo l'imbuto coperto con lastra di vetro. Del liquido filtrato se ne presero con pipetta 100 cc. a cui si aggiunsero 5 cc. di acido solforico diluito (H^2SO^4 vol. 1, aq. vol. 2), si riscaldarono a 60–70° e quindi si aggiunse tanta soluzione di permanganato fino ad ottenere una colorazione leggera ma bene distinta. Dalla media di queste due determinazioni si calcolò la quantità di permanganato che sarebbe occorsa per 250 cc. di liquido e quindi dalla differenza fra l'acido ossalico ritrovato e quello impiegato si dedusse la quantità del piombo.

([1]) Traité d'analyse quantitative. Paris 1862, p. 219.

([2]) Zeitschf. f. analy. Chem. XII, 1878, 146 ed anche Titrirmethode 6e Aufl. 1886, p. 228.

Serie 1ª N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{2}$ cc.	Piombo impiegato gr.	$C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$ cc.	$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Piombo trovato gr.	Piombo trovato %	Errore espresso in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$ cc.
1 *	20	1,03500	20	96,2	1,07429	103,8	+0,38
2 *	"	"	"	96,0	1,07640	104,0	+0,40
3 *	"	"	"	96,6	1,07019	103,4	+0,34
4	"	"	"	96,0	1,07640	104,0	+0,40
5	"	"	"	96,7	1,06915	103,3	+0,33
6	"	"	"	96,8	1,06912	103,2	+0,32
7 *	10	0,51750	10	49,2	0,52578	101,6	+0,08
8	"	"	"	49,4	0,52371	101,2	+0,06
9	"	"	"	49,2	0,52578	101,6	+0,08
	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{10}$ cc.		$C^2H^2O^4 \frac{N}{10}$ cc.				
10 *	25	0,25875	50	25,2	0,25668	99,2	—0,02
11	"	"	"	"	"	"	"
12	"	"	"	25,3	0,25564	98,8	—0,03
13 *	10	0,10350	20	10,25	0,10091	97,5	—0,025
14	"	"	"	10,20	0,10143	98,0	—0,02
15	"	"	"	10,30	0,10039	97,0	—0,03

Nelle esperienze segnate con asterisco, si riscaldò per vario tempo a b. m. avanti di portare esattamente a 250 cc., e dopo che il liquido fu raffreddato, fu portato a segno. Il riscaldamento, come si vede, non influisce affatto sui risultati, nè porta alcun altro vantaggio poichè in tutte le esperienze l'ossalato di piombo si separò con uguale prontezza sotto forma di precipitato decisamente cristallino e le filtrazioni si effettuarono con uguale rapidità e perfezione.

I liquidi ottenuti in queste esperienze, ma più specialmente quelli delle prime sei imbrunivano se trattati con ammoniaca e solfuro ammonico.

Per stabilire se un maggiore o minore eccesso di acido ossalico possano esercitare influenza sui risultati delle determinazioni, furono a determinate quantità di nitrato di piombo aggiunte quantità di acido ossalico da 0,5 fino ad 11 volte superiori a quelle esattamente occorrenti. Le varie aliquote impiegate furono di 100, 50 o 25 cc. a seconda della minore o maggiore quantità di acido ossalico aggiunto, e nei due ultimi casi furono sempre diluite per portare il loro volume a 100 cc.

Serie 2ª N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{2}$	Piombo impiegato	$C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
16	20	1,03500	15	48,0	1,05570	102,0	+0,20
17	"	"	30	196,2	1,07433	103,8	+0,38
18	"	"	40	299,1	1,04431	100,9	+0,09
19	"	"	50	399,2	1,04628	100,8	+0,08
20	10	0,51750	7,5	25,0	0,51750	100,0	0,00
21	"	"	15	99,5	0,52267	101,0	+0,05
22	"	"	20	149,7	0,52060	100,6	+0,03
23	"	"	30	249,6	0,52164	100,8	+0,04
24	"	"	40	350,0	0,51750	100,0	0,00
25	"	"	50	449,6	0,52164	100,8	+0,04
26	"	"	60	549,2	0,52578	101,6	+0,08
27	5	0,25875	7,5	50,0	0,25875	100,0	0,00
28	"	"	10	74,8	0,25978	100,8	+0,02
29	"	"	20	174,8	0,26082	100,8	+0,02

Tutti i liquidi imbrunivano col solfuro ammonico, più distintamente degli altri però quelli dei N. 16 e 20.

Noi vediamo che con questo metodo di determinazione, sia pur variando le quantità del precipitante, si ottengono generalmente

delle perdite in acido ossalico e conseguentemente degli aumenti nelle quantità calcolate del piombo, e si osserva pure che queste differenze sono tanto più forti quanto maggiore è la quantità del piombo impiegato nella determinazione.

Supponendo che il difetto nell'acido ossalico ritrovato nelle soluzioni separate dall'ossalato di piombo provenisse, come assai spesso avviene, da fissazione o trattenimento meccanico per parte del precipitato, si procedette nel seguente modo :

Determinate quantità di soluzione piombica furono trattate con quantità due volte equivalenti di soluzione di acido ossalico e con tant'acqua da portare al volume di circa 100 ce. Per alcune esperienze (quelle segnate con asterisco) si riscaldò per alquanto tempo a b. m., per altre no. Dopo completo raffreddamento si filtrò in palloncini di 250 cc. e si portò a volume con le acque di lavaggio. Le ultime acque di lavaggio avevano reazione decisamente neutra.

Nel liquido filtrato si determinò l' eccesso di acido ossalico nel modo descritto.

Il precipitato di ossalato di piombo fu, sfondando il filtro e per mezzo di un getto di acqua, trasportato in un matraccio, quindi con una pipetta si fecero gocciolare su tutta la superficie del filtro 10 cc. di acido solforico diluito (1 : 2 in vol.) ed in ultimo fu lavato il filtro con un sottil getto di acqua bollente per asportare da esso ogni traccia di acido ossalico. Nel liquido del matraccio, del volume di 100-110 cc., fu determinato l'acido ossalico con soluzione decinormale di camaleonte.

Serie 3ª N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{2}$	Piombo impiegato	$C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$	Determinazione nel liquido				Determinazione nel precipitato				Perdita complessiva in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$
				$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$	
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	%	cc.	cc.	gr.	% (¹)	cc. (¹)	cc.
30 *	20	1,0350	20	97,10	1 06500	102,90	+0,290	98,2	1,01637	98,2	—0,18	—0,470
31	"	"	"	96,10	1,07530	103,90	+0,390	98,1	1,01530	98,1	—0,19	—0,580
32	"	"	"	96,50	1,07110	103,50	+0,350	98,7	1,02130	98,7	—0,13	—0,480
33 *	10	0,5175	10	49,62	0,52143	100,76	+0,038	49,2	0,50930	98,4	—0,08	—0,118
34	"	"	"	49,87	0,51884	100,26	+0,013	49.1	0,50810	98,2	—0,09	—0,103
35	"	"	"	50,00	0.51750	100,00	0,000	"	"	"	—0,09	—0,090
36 *	5	0,25875	5	25,25	0,25616	99,00	—0,025	24,6	0,25471	98,4	—0,04	—0,015
37	"	"	"	25,18	0,25688	99,28	—0,018	24,7	0,25564	98,8	—0,03	—0,012
38	"	"	"	25,25	0,25616	99,00	—0,025	"	"	"	—0,03	—0,005

(¹) In due determinazioni eseguite in condizioni quasi uguali alle nostre, F. Mohr, avendo impiegato 1 e 2 gr. di $Pb(NO^3)^2$, ottenne rispettivamente 99,17 e 99,34 % di piombo commettendo quindi un errore di cc. 0,05 e 0,08 di $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$ (Zeitschf. f. analy. Chem. XII, 147).

Per queste esperienze si è verificato una perdita di acido ossalico tanto in rapporto all'eccesso di esso, come in rapporto alla quantità combinata. Ciò prova che le perdite verificate nelle prime due serie di esperienze non erano provenienti dalla causa supposta. La perdita verificata in rapporto all'acido ossalico combinato è sicuramente dipendente dalla solubilità dell'ossalato di piombo in liquidi contenenti acido nitrico e nell'acqua pura giacchè questa volta i liquidi filtrati imbrunivano in modo più deciso per l'aggiunta di ammoniaca e solfuro ammonico.

Per spiegare quindi le perdite avute per l'acido ossalico libero non rimaneva da pensare ad altro che all'azione dell'acido nitrico. Veramente il sospetto che gli errori fossero dipendenti da questa azione noi l'avemmo per primo, tanto più che uno di noi ebbe già a provare come l'acido ossalico possa venire completamente decomposto per l'azione simultanea dell'acido nitrico e di alcuni sali metallici (1); però l'avere riscontrato che Hempel discioglie in acido nitrico gli ossalati insolubili per determinare in essi l'acido ossalico e che Mohr consiglia di allontanare oppure anche di neutralizzare l'acido nitrico libero nei liquidi nei quali deve compiersi la precipitazione con acido ossalico (2), ci dava ragione di credere che nelle condizioni di queste determinazioni fosse stato l'acido nitrico riconosciuto perfettamente innocuo e quindi desistemmo per il momento dalla nostra prima supposizione, però i risultati ultimamente esposti ci convinsero che nell'acido nitrico doveva ricercarsi la causa delle perdite da noi verificate.

Se noi rappresentiamo i risultati ottenuti coi numeri esprimenti la perdita o l'aumento in $KMnO^4 \frac{N}{10}$ ed ordiniamo le esperienze in rapporto alla quantità dell'acido nitrico relativo al nitrato di piombo impiegato, tenendo conto del volume delle aliquote e della loro diluizione, noi otteniamo la seguente classificazione:

(1) Gazz. chim. ital. XI, 1881, p. 507.

(2) Titrirmethode 6e Aufl., p. 228.

N.	HNO^3 in 100 cc. di liquido gr.	$C^2H^2O^4$ in 100 cc. di liquido gr.	Aliquota impiegata cc.	HNO^3 contenuto nell'aliquota cc.	Perdita od aumento espressi in $KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.
16	0,252	0,090	100	0,252	—2,00
1	"	0,180	"	"	—3,80
2	"	"	"	"	—4,00
3	"	"	"	"	—3,40
4	"	"	"	"	—4,00
5	"	"	"	"	—3,30
6	"	"	"	"	—3,20
30	"	"	"	"	—2,90
31	"	"	"	"	—3,90
32	"	"	"	"	—3,50
17	"	0,360	"	"	—3,80
20	0,126	0,045	"	0,126	0,00
7	"	0,090	"	"	—0,80
8	"	"	"	"	—0,60
9	"	"	"	"	—0,80
33	"	"	"	"	—0.38
34	"	"	"	"	—0,17
35	"	"	"	"	0.00
21	"	0,180	"	"	—1,00
18	0,252	0,630	50	"	—0,90
19	"	0,990	"	"	—0,80
10	0,063	0,045	100	0,063	+0,20
11	"	"	"	"	+0,20
12	"	"	"	"	+0,30
36	"	"	"	"	+0,25
37	"	"	"	"	+0,18

N.	HNO^3 in 100 cc. di liquido gr.	$C^2H^2O^4$ in 100 cc. di liquido gr.	Aliquota impiegata cc.	HNO^3 contenuto nell'aliquota cc.	Perdita od aumento espressi in $KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.
38	0,063	0,045	100	0,063	+0,25
27	"	0,090	"	"	0,00
28	"	0,135	"	"	—0,20
22	0,126	0,270	50	"	—0,30
23	"	0,522	"	"	—0.40
24	"	0.630	"	"	0,00
29	0,063	0,315	"	0,0315	—0,20
25	0,126	0,810	25	"	—0,40
26	"	0,990	"	"	—0,80
13	0,0252	0,018	100	0,0252	+0,25
14	"	"	"	"	+0,20
15	"	"	"	"	+0,30

Tralasciando di occuparci per ora dei risultati delle esperienze 10 a 15 e 36 a 38 del cui significato tratteremo in seguito, dalla considerazione di questo quadro noi ricaviamo una prima prova dell'effetto che l'acido nitrico esercita nelle condizioni delle nostre esperienze, giacchè vediamo come siavi una certa relazione fra il valore delle perdite e la quantità dell'acido nitrico contenuto nelle aliquote impiegate.

Nonostante che il caso della determinazione di acido ossalico per mezzo del permanganato sia assai frequente nella pratica dei laboratori analitici, pure non abbiamo trovato che alcuno si sia occupato di questa questione quantunque fino dal 1853 Lawrence Smith (1) abbia avvertito che già al disotto di 100° i nitrati alcalini in soluzione acquosa reagiscono coll'acido ossalico con sviluppo

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1854, LXI, 182 del Sill. Amer. Journ. 1853, XVI, 373.

di anidride carbonica e prodotti nitrosi e che l'acido nitrico trattato con un eccesso di acido ossalico viene completamente decomposto alla temperatura di 55–68^{0}; e benchè ancora Erlenmeyer, Sigei e Belli, in una loro nota sulla ossidazione di alcuni acidi organici [1] abbiano avvertito, sia pure in termini assai vaghi, che l'acido ossalico viene facilmente e completamente ossidato dall'acido nitrico anche dilu to.

Per decidere in modo più diretto e sicuro se la presenza dell'acido nitrico fosse realmente la causa della perdita dell'acido ossalico nelle condizioni delle sue determinazioni per mezzo del camaleonte e per determinare il valore di queste perdite furono instituite le seguenti prove,

A determinate quantità di acido ossalico e nitrico poste in palloncino tarato fu aggiunta acqua fino a portare al volume di 250 cc. Si determinò la quantità di permanganato necessaria per due aliquote di 100 cc. e da essa si dedusse quella occorrente per l'intero volume della soluzione. I risultati che si ottennero furono i seguenti:

N.	$C^2H^2O^4$ $\frac{N}{1}$ cc.	HNO^3 $\frac{N}{1}$ cc.	$KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ cc.	Perdita espressa in $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ cc.	HNO^3 in 100 cc. di liquido gr.
1	20	10	198,5	1,5	0,252
2	"	"	198,0	2,0	"
3	"	"	198,3	1,7	"
4	10	"	98,4	1,8	"
5	20	5	198,8	1,2	0,126
6	10	"	98,9	1,1	"
7	"	"	99,0	1,0	"
8	"	"	99,0	1,0	"
9	5	"	49,2	0.8	"
10	"	2,5	49,[illegible]	0,2	0,063
11	"	"	49,6	0,4	"
12	"	"	49,7	0,3	"

[1] Berliner Berichte 1871, VII, 697.

Queste esperienze confermano dunque che l'acido nitrico esercita realmente una dannosa influenza nelle determinazioni di acido ossalico e che la importanza delle perdite ad esso dovute va gradatamente aumentando con l'aumentare delle sue quantità. Veramente se noi confrontiamo i valori delle perdite ora ottenute con quelli segnati nel quadro della pag. 339, non possiamo a meno di notare che mentre, per quantità di HNO^3 uguale a gr. 0,252 $^0/_0$ cc. il valore delle perdite ottenute sperimentando con nitrato di piombo fu ugualea due volte circa a quelle ottenute sperimentando con acido nitrico libero, invece per quantità di HNO^3 uguale a gr. 0,126 $^0/_0$ cc. le perdite furono press'a poco uguali in entrambe le condizioni se non un poco inferiori nella prima, e che per quantità di HNO^3 uguale a gr. 0,063 $^0/_0$ cc. si ottiene un leggero aumento nella prima condizione nonostante che nella seconda siasi ottenuta una leggera perdita.

Noi possiamo benissimo spiegarci i risultati ottenuti nei due ultimi casi ammettendo che le differenze verificate provengano dalla solubilità dell'ossalato di piombo, ma non sappiamo come spiegare la contraddizione segnata dal primo caso. Dobbiamo quindi pensare che ciò provenga da errori sperimentali praticamente inevitabili, ammenochè, considerando che le differenze osservate sono costantemente nello stesso senso, non vogliamo ammettere l'intervento di una qualche circostanza che sfugge alla nostra osservazione e che è capace di far aumentare il potere ossidante dell'acido nitrico.

Le costanti perdite verificate nella determinazione dell'acido ossalico combinato ci provavano senz'altro che esse provenivano dalla solubilità dell'ossalato di piombo, ma in quelle determinazioni il lavaggio del precipitato fu costantemente protratto fino all'ottenimento di 250 cc. di liquido; volemmo perciò provare se era possibile diminuire questi errori e contemporaneamente stabilire se realmente una maggiore o minore quantità di acido ossalico libero abbia o no influenza sulle determinazioni giacchè i risultati ottenuti nelle esperienze della seconda serie, nella quale in generale ottenemmo perdite un poco inferiori che nella prima, non ci sembravano troppo convincenti in causa della aumentata possibilità di errori nelle determinazioni di quantità di acido ossalico relativamente assai grandi.

Sei distinte ed uguali quantità di soluzione di nitrato di piombo

furono successivamente trattate con quantità di soluzione di acido ossalico variabili da quella strettamente necessaria a produrre la completa precipitazione del piombo, fino ad una quantità cinque volte maggiore. Il precipitato prodottosi fu raccolto su filtro, fu lasciato bene sgocciolare e quindi fu accuratamente lavato con piccole quantità di acqua fino all'ottenimento di circa 50 cc. di liquido di lavaggio. Le ultime porzioni di acqua passate sul precipitato avevano reazione assolutamente neutra.

Serie 4ª N.	$Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{2}$	Piombo impiegato	$C^2H^2O^4$ $\frac{N}{1}$	$KMnO^4$ $\frac{N}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $C^2H^2O^4$ $\frac{N}{1}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	20	1,0350	10	98,20	1,01637	98,20	—0,180
2	"	"	20	99,50	1,02982	99,50	—0,050
3	"	"	30	99,40	1,02879	99,40	—0,060
4	"	"	40	99,40	"	"	"
5	"	"	50	99,32	1,02775	99,32	—0,068
6	"	"	60	99,50	1,02982	99,50	—0,050

Il liquido della esperienza N. 1 non ha affatto precipitato per l'aggiunta di acido ossalico, esso ha invece dato un precipitato sensibile pel trattamento con ammoniaca e solfuro ammonico e quelli delle altre esperienze hanno dato un semplice imbrunimento con questi ultimi reattivi.

Questi risultati provano che l'assenza di acido ossalico libero aumenta la solubilità dell'ossalato di piombo, che è quindi necessaria la presenza di un eccesso di acido ossalico, ma che a partire da una certa quantità gli aumenti non esercitano una influenza sensibile. Per renderci quindi più diretto conto delle diminuzioni verificate sull'acido ossalico combinato e della influenza che possono esercitare l'acido ossalico e l'acido nitrico sulla solubilità dell'ossalato di piombo, furono preparate soluzioni di questo sale nell'acqua e nelle soluzioni di acido nitrico ed acido ossalico a quelli stessi

titoli alla cui azione l'ossalato era stato più frequentemente assoggettato nel corso delle nostre esperienze.

L'ossalato di piombo ottenuto dal nitrato per trattamento con acido ossalico, fu lavato in prima con acqua, quindi col solvente che si voleva sperimentare ed in fine, per lo spazio di due o tre giorni, agitato col solvente stesso in bottiglia a tappo smerigliato. Durante tutto questo tempo e per tutte le determinazioni qui sotto riportate, la temperatura oscillò fra 22 e 25°. Per ciascun caso si fecero due determinazioni delle quantità di sale disciolto; per ogni determinazione si evaporò un litro di soluzione ed il residuo fu pesato allo stato di solfato. I risultati che si ottennero ed il comportamento dei reattivi con le varie soluzioni sono registrati nel seguente quadro.

N.	Solvente			Azione dei reattivi			PbC^2O^4 oontonuto in 1000 cc. di soluzione	Quantità di soluzione iu cui è contenuto 1 gr. di PbC^2O^4
				$(NH^4)^2S$	K^2CrO^4	H^2SO^4	gr.	cc.
1	Aoqua			leggero imbrunimento	intorbidamento	niente	0,01362	73421
	Soluzioui aoquose contenenti in 100 cc.: HNO^3 gr.		$C^2H^2O^4$ gr.					
2	0,068		—	imbrunimento	precipitato gialle	"	0,03914	25549
3	0,126		—	forte imbrunimento	"	dopo un giorno leggero precipitato	0,05744	17409
4	0,252		—	preoipitato nero	forte preoipitato giallo	"	0,09901	10099
5	—		0,045	leggerissimo imbrunim.	niente	niente	0,00554	180501
6	—		0,090	"	"	"	0,00898	251256
7	—		0,180	"	"	"	0,00496	201612
8	0,068	+	0,045	"	"	"	0,00574	174219
9	0,126	+	0,090	"	"	"	0.00622	160771
10	0,252	+	0,180	"	"	"	0,00914	109409

La soluzione acquosa trattata con un ugual volume di alcool forte (96 %) lascia deporre dopo un lungo riposo una leggerissima quantità di precipitato; in ugual modo precipitano e forse in modo più sensibile le soluzioni 2), 3) e 4); la soluzione 10) lascia deporre solo tracce insignificanti di ossalato di piombo; le 5), 6), 7), 8) e 9) non precipitano affatto.

Da ciò si arguisce che le leggere perdite ottenute nelle determinazioni della 4ª serie possano provenire dalla solubilità dell'ossalato di piombo nei liquidi contenenti acido nitrico ed ossalico e sopra tutto nelle acque di lavaggio. Questa causa di errore avrebbe potuto essere diminuita per l' aggiunta di alcool, perciò in una ultima serie di determinazioni aggiungemmo un volume di alcool forte ai liquidi nei quali era stata compiuta la precipitazione del piombo, lasciammo in riposo per 1-2 ore, e lavammo il precipitato con alcool a 50°. I risultati di questa serie sono ancor migliori di quelli della precedente.

Serie 5ª N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{2}$	Piombo impiegato	$C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	% (1)	cc. (1)
1	20	1,0350	20	99,55	1,03034	99,55	—0,045
2	»	»	»	99,70	1,03389	99,70	—0,030
3	»	»	»	99,62	1,03106	99,62	—0,038
4	»	»	»	99,90	1,03396	99,90	—0,010

Da tutto ciò che fino ad ora fu riferito risulta che il metodo di determinazione dell'eccesso di acido ossalico, quando il piombo sia stato precipitato dalle sue soluzioni nitriche, non può dare risultati molto meritevoli di fiducia; che invece determinando il piombo dal-

(1) In modo analogo F. Mohr partendo da gr. 2 di $Pb(NO^3)^2$ ottenne il 99,70 % di piombo commettendo un errore =0,04 cc. di $C^2H^2O^4 \frac{N}{1}$ (Titrirmethode 6ª Aufl., p. 228).

l'acido ossalico con esso precipitato si ottengono risultati assai soddisfacenti quando si abbia cura di compiere la precipitazione in soluzioni piombiche non diluite, di aggiungere un forte eccesso di acido ossalico, e di lavare l'ossalato di piombo con la minor quantità possibile di acqua; che si ottengono in fine risultati eccellenti aggiungendo alcool al liquido contenente il precipitato e lavando quest'ultimo con alcool diluito.

Titolazione con bicromato potassico o precipitazione con lo stesso reattivo e determinazione dell'acido cromico precipitato o del suo eccesso.

Per determinare il piombo col metodo proposto da H. Schwarz [1] si precipita con bicromato potassico e si stabilisce il termine della precipitazione per mezzo della *tocca* con soluzione di nitrato di argento.

Alla soluzione contenente il piombo allo stato di nitrato e non acido nitrico libero, si aggiunge un eccesso di acetato di sodio e quindi tanta soluzione titolata di bicromato potassico finchè il precipitato di cromato di piombo cominci a deporsi prontamente. Si continua allora ad aggiungere la soluzione di bicromato a goccia a goccia agitando dopo ciascuna aggiunta e quando il precipitato si è deposto, si toglie una goccia di liquido e si pone in contatto con una goccia di soluzione di nitrato di argento posta sopra una piastra di porcellana. Secondo l'autore, il più piccolo eccesso di bicromato dà luogo alla formazione di un precipitato rosso di cromato di argento, mentre che il nitrato di questo metallo non ha alcuna azione sul cromato di piombo.

Come prova del valore dei risultati che si ottengono con questo metodo, Schwarz riferisce quelli dell'analisi di un campione di piombo, di nitrato e di acetato di questo metallo per le quali egli avrebbe ottenuti i seguenti soddisfacentissimi risultati:

Impiegato			Pb °/₀ trovato
Pb	gr.	0,6975	99,72
$Pb(NO^3)^2$	"	0,8860	99,60
$Pb(C^2H^3O^2)^2 + H^2O$	"	0,3850	100,36

(1) Dingler's polyt. Journ. 1863, CLXIX, p. 284.

Nonostante che l' autore dichiari che il precipitato di cromato di piombo si depone prontamente e che il liquido diviene limpido in pochi secondi, noi verificammo subito che ciò non si consegue che in un tempo relativamente molto lungo e che quindi non è praticamente possibile asportare liquido che non contenga cromato di piombo in sospensione; e fino dalle prime prove che facemmo di questo metodo verificammo pure che la comparsa della colorazione rossa dovuta alla formazione di cromato di argento si effettua assai prima della completa precipitazione del piombo, che questa colorazione va sensibilmente aumentando man mano che per successive aggiunte di bicromato potassico si diminuisce nel liquido la quantità del piombo disciolto, ed acquista in fine una intensità molto più grande quando il piombo sia stato completamente precipitato.

Questo fatto non depone quindi in favore del metodo di Schwarz e fa subito pensare non essere esatta la asserzione che il nitrato di argento sia senza azione sul cromato di piombo.

Noi abbiamo fatto alcune ricerche in proposito ed abbiamo osservato che il cromato di piombo precipitato da qualche tempo non sembra esercitare azione sensibile sul nitrato di argento, mentre che il cromato di piombo di recentissima precipitazione può con esso reagire. Questa azione sta in rapporto col tempo e con la temperatura e per essa si formano realmente cromato di argento e nitrato di piombo giacchè i liquidi filtrati, da cui con cloruro ammonico fu eliminato l'argento, precipitano in giallo col bicromato potassico, mentre che simultaneamente primitivi i precipitati ben lavati ridivengono gialli per trattamento con acido acetico e le soluzioni acetiche pure colorate in giallo contengono cromato di argento.

Ad ogni modo per mostrare di quale entità siano gli errori che si commettono con questo metodo, prendendo come fine della reazione la comparsa di una qualsiasi colorazione rossa, diamo qui i risultati di alcune delle esperienze da noi fatte.

Alla soluzione di nitrato di piombo impiegata per ciascuna determinazione fu aggiunto un eccesso di acetato di sodio come prescrive Schwarz e quindi acqua fino ad avere un volume di 100–150 cc.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	11,80	0,12213	94,40	—0,70
2	"	"	12,00	0,12420	96,00	—0,50
3	10	0,25875	24,20	0,25047	96,80	—0,80
4	"	"	24,00	0,24840	96,00	—1,00
5	20	0,51750	48,50	0,50197	97,00	—1,50
6	"	"	48,35	0,49942	96,50	—1,65

---

il metodo annunziato da Pellet nell'anno 1876 ([1]) consiste nel precipitare il piombo in soluzione acetica con un eccesso di cromato potassico e nel determinare questo eccesso con un sistema che è una combinazione del metodo proposto da Penny ([2]) e Schabus ([3]) e di quello di Margueritte ([4]) per la determinazione dell'ossido ferroso. Con questo metodo l'autore sopprime gli errori e le incertezze dei processi *alla tocca,* ai quali difetti, come noi abbiamo mostrato, va considerevolmente soggetto il metodo Schwarz.

Per determinare l'eccesso di acido cromico col sale ferroso si opera, secondo Pellet, nel seguente modo: Si prepara una soluzione di sale di Mohr contenente per litro gr. 196 di sale e 50 cc. di acido cloridrico,

$$10 \text{ cc.} = \text{gr. } 0,28 \text{ Fe} = 0,167 \text{ CrO}^3 = 0,3243 \text{ K}^2\text{CrO}^4.$$

Si prendono 20 cc. di questa soluzione, si aggiungono 15-20 cc. di acido cloridrico e si fa bollire. Si ingenera generalmente una

([1]) Bulletin de la Société chimique, XXVI, 249.
([2]) Journ. f. prakt. Chem. 1851, LIV, 128.
([3]) Ivi 1852, LV, 359.
([4]) Ivi, 1846, XXXVIII, 160.

leggera tinta in giallo. Si decolora esattamente con qualche goccia di cloruro stannoso in soluzione cloridrica diluita.

10 a 15 gr. di sale e 100 cc. di acido cloridrico per litro.

Si aggiungono 20 cc. di soluzione di cromato potassico = gr. 0,5 di sale, si fa bollire qualche minuto, si porta al volume di un litro e si versa soluzione di permanganato potassico (6-7 gr. di sale por litro).

Si ripete la stessa operazione di dosaggio con 20 cc. di sale ferroso senza aggiunta di cromato. La differenza ottenuta fra i due assaggi dà il titolo del *camaleonte* (!).

A questo solo, riferito in modo testuale, limita Pellet la descrizione del suo mefodo, nè dà alcuna notizia intorno alla pratica della determinazione del piombo, nè presenta nemmeno un solo documento analitico. Ma oltre a registrare queste gravissime mancanze non si può a meno di fare dei serî appunti al metodo da lui descritto in modo tanto imperfetto.

Notiamo subito che non si capisce affatto se egli prenda come soluzione titolata fondamentale quella del sale ferroso oppure quella del cromato potassico. I due dosaggi fatti l' uno con cromato e l'altro senza per stabilire il titolo del *camaleonte*, il primo dei quali sarebbe per questo scopo perfettamente inutile, fanno credere che egli si serva della soluzione di cromato come punto di partenza per le sue titolazioni; mentre che l'aver notato il titolo della sua soluzione di sale di Mohr in rapporto all'acido cromico e la cura che egli pone nel ridurre il sale ferrico della sua soluzione ferrosa fanno ritenere invece che egli prenda il titolo di quest'ultima come titolo fondamentale.

Il metodo poi col quale egli opera la riduzione del sale ferrico è cosa che non possiamo in alcun modo approvare. La riduzione dei sali ferrici per mezzo del cloruro stannoso fu applicata all'analisi quantitativa da Wallace già da molti anni [1], ma da molti anni pure fu riconosciuto non essere possibile (e tutti i trattati ne parlano) aggiungere la quantità di cloruro stannoso strettamente necessaria basandosi esclusivamente sopra il cambiamento di colore

[1] Journ. f. prakt. Chem. 1859, LXXVI. 176.

delle soluzioni, cosicchè il metodo di Wallace fu completamente abbandonato quando poco dopo, nel 1862, fu da Fresenius pubblicato il suo classico metodo per la determinazione dell'ossido ferrico [1].

Nè ci è possibile comprendere come Pellet cada nell'altro gravissimo errore d'impiegare una soluzione cloridrica di sale di Mohr e di aggiungere pure acido cloridrico alle porzioni destinate alla titolazione con permanganato giacchè fino dai lavori di Loewenthal e Lenssen [2] e di R. Fresenius [3] è noto come in presenza di acido cloridrico le titolazioni col permanganato procedano in modo del tutto irregolare e possano dar luogo ad errori considerevoli.

Nè è nemmeno spiegabile la ragione per la quale Pellet farebbe le sue titolazioni a caldo, condizione che sarebbe necessaria soltanto quando fosse provato indispensabile l'intervento del calore per rendere completa o più pronta la riduzione dell'acido cromico. Per renderci conto di questo fatto noi procedemmo nel modo seguente:

1° A soluzione $\frac{N^o}{100}$ di $K^2Cr^2O^7$ aggiungemmo un ugual volume di $Fe^{II}\frac{N}{100}$ [4] e dividemmo in due la mescolanza; l'una parte fu riscaldata fino alla ebollizione, l'altra no. Entrambe dettero reazione negativa per l'aggiunta di ferricianuro potassico. Questa prova fu ripetuta in condizioni differenti di diluizione fino ad una solu-

(1) Zeitschft. f. analy. Chem. 1862, I, 26.

(2) Ivi 1862, I, 329

(3) Ivi 1862, I, 361.

(4) Un metodo che noi troviamo molto conveniente per la preparazione di soluzioni ferrose a sicuro titolo assai conservabili, consiste nel disciogliere il ferro (filo da pianoforti) in 10-15 volte la quantità necessaria di acido solforico diluito con 4 parti di acqua e di aggiungere alla soluziono, per ogni atomo di ferro, due molecole dl solfato ammonico purissimo. La dissoluzioue si compie a moderato colore in pallone graduato munito di tubo di sviluppo cho pesca in acqua precedentemente bollita. Compiuta la dissoluzione, si fa salire l'acqua nel pallono, si porta al segno, si agita convenientemente e si aggiunge un pezzetto di zinco puro.

Por conservare e servirsi della soluzione titolata si sovrappone ad essa uno strato di petrolio ordinario o si adatta al pallone un tappo di gomma portante due tubi, l'uno per la immissione dell'aria e l'altro, foggiato a sifone, congiunto alla sua estremità esterna, per mezzo di un tubo di gomma chiuso con pinzetta Mohr, con un tubicino affilato Questo tubo a sifone serve per togliere dal pallone la soluzione ferrosa.

zione contenente 2 cc. di $Fe'' \frac{N}{100}$ e 2 cc. di $K^2Cr^2O^7 \frac{N^o}{100}$ in 96 cc. di acqua e sempre con eguale risultato, mentre che fu costantemente sufficiente aggiungere un leggero eccesso di sale ferroso per ingenerare nei liquidi, col ferricianuro, tanto nelle prove a caldo che a freddo una colorazione bleu di uguale intensità in entrambi i casi.

2° Soluzioni contenenti quantità equivalenti di bicromato potassico e di sale ferroso furono trattate con un eccesso di solfocianato potassico e quindi esaminate allo spettrofotometro.

Lo stesso esame fu ripetuto con soluzioni identiche alle prime le quali, avanti l'aggiunta del solfocianato, erano state riscaldate e quindi di nuovo raffreddate.

In entrambi i casi per ciascuna coppia di soluzioni ottenemmo per la regione $\lambda = 589,2$--$582,9$ gli stessi valori per l' intensità luminosa residua.

Se il tempo esercitasse o no alcuna influenza sull' andamento della reazione noi non potevamo dedurlo dai risultati delle esperienze ora riferite perchè nella loro esecuzione non fu tenuto conto di questa condizione, nè l' esperienza 2) avrebbe potuto a questo scopo prestarsi. Volendo ora stabilire se la riduzione dell' acido cromico si compia appena posto in contatto di esso il sale ferroso o se pure si esiga per questo un certo lasso di tempo, noi ricorremmo ad altri mezzi e poichè queste nuove ricerche ci hanno condotto a risultati non privi di interesse, così abbiamo creduto non inutile il riferirle.

Vollesi in prima cercare se immediatamente dopo posti in contatto i due corpi rimanesse nel liquido acido cromico non ridotto. Intendendo di fare, a questo scopo, determinazioni jodometriche, era indispensabile di eliminare in prima completamente il ferro giacchè i sali ferrici ancorachè in soluzione diluitissima continuano a conservare ancora a freddo la loro facoltà ossidante sull' acido jodidrico; ed avendo in animo di compiere questa eliminazione coll' idrato potassico, il cui eccesso avrebbe ricondotto in soluzione ancora l'acido cromico eventualmente precipitato allo stato di cromato di cromo, fu necessario stabilire in prima se ed in quale misura l'idrato ferroso era capace di ridurre il cromato potassico. A questo intento furono eseguite le seguenti esperienze :

A determinati volumi di soluzione $\frac{N}{100}$ di solfato ferroso ammonico fu aggiunta una quantità di idrato potassico purissimo (soluzione al 5 $^0/_0$) fino a rendere i liquidi di reazione fortemente alcalina e quindi immediatamente, dopo avere aggiunti determinati volumi di bicromato $\frac{N^o}{100}$, si filtrò a traverso a carta a filtrazione rapida e si lavarono con acqua fredda i precipitati. Nei liquidi filtrati fu determinato l'acido cromico, acidulandoii fortemente con acido cloridrico, aggiungendo joduro potassico e titolando con iposolfito sodico l'jodio posto in libertà.

Altre due identiche serie di determinazioni si eseguirono in liquidi nei quali, per 4 o 24 ore e con frequenti agitazioni, l'ossido ferroso era rimasto in cottatto coll'acido cromico.

La soluzione di iposolfito impiegato aveva questo titolo: 25,4 cc. erano equivalenti a 10 cc. di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N^o}{100}$.

I risultati ottenuti furono :

N.	Fe^{II} $\frac{N}{100}$	$K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{100}$	Subito			Dopo 4 ore			Dopo 24 ore		
			$Na^2S^2O^3$	cc. $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{100}$		$Na^2S^2O^3$	cc. $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{100}$		$Na^2S^2O^3$	cc. $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{100}$	
	cc.	cc.	cc.	ritrovati	ridotti	cc.	ritrovati	ridotti	cc.	ritrovati	ridotti
1	20	20	25,30	9,96	10,04	25,70	10,10	9,90	25,60	10,08	9,92
2	15	20	31,50	12,40	7,60	31,50	12,40	7,60	31,80	12,52	7,48
3	10	20	38,20	15,04	4,96	37,95	14,94	5,06	38,15	15,00	5,00
4	5	20	44,20	17,40	2,60	44,40	17,48	2,52	44,15	17,42	2,58
5	20	15	12,30	5,07	9,93	12,90	5,07	9,93	13,00	5,11	0,89
6	20	10	0,30	0,11	9,89	0,45	0,17	9,83	0,35	0,13	9,87
7	20	5	0,00	0,00	5,00	0,20	0,07	4,93	0,25	0,09	4,91

Questi risultati portano evidentemente a dedurre che l'ossido ferroso, qualunque sia la durata del suo contatto col cromato alcalino, agisce sull'acido cromico in modo assai diverso dai suoi corrispondenti sali; e poichè la quantità di acido cromico ridotto dall'ossido ferroso è precisamente la metà di quella che può essere ridotta da un suo sale, noi saremmo condotti ad ammettere che, nelle condizioni delle nostre esperienze, l'ossido ferroso, anzichè trasformarsi in ossido ferrico, si trasformi invece in un nuovo ossido, intermedio fra il ferroso ed il comune ferroso-ferrico (FeO, Fe^2O^3), avente una composizione corrispondente alla formula $2FeO, Fe^2O^3$.

Non avendo ritrovata alcuna differenza nell'andamento di questa reazione in rapporto alla durata del contatto dei corpi reagenti, potevasi argomentare che il tempo non avesse nemmeno influenza sull'azione dei sali ferrosi sull'acido cromico, ma noi volemmo direttamente accertarcene tanto più che nel metodo di Pellet e più specialmente ancora in quello di Roux del quale fra poco parleremo, la riduzione dell'acido cromico si compie in condizione acetica ed in presenza di un forte eccesso di acetato sodico anzichè, come d'ordinario, in condizione solforica.

A determinati volumi di soluzione di bicromato si aggiunsero direttamente, o previa addizione di un eccesso di acetato sodico, volumi determinati ed equivalenti di soluzione di solfato ferroso ammonico e quindi subito idrato potassico fino a reazione fortemente alcalina dei liquidi. Nei liquidi filtrati non fu trovata traccia di sostanza ossidante oppure appena quantità del tutto insignificanti corrispondenti a 0,1—0,25 cc. della soluzione d'iposolfito sopra notata per un impiego di 10 cc. di $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{100}$, il che sicuramente dipese da inevitabili errori di misurazione

Come controprova noi cercammo di stabilire se dopo il contatto di quantità equivalenti di sale ferroso e di acido cromico rimanesse ancora nei liquidi ossido ferroso non soprossidato e trovammo che mescolando insieme volumi uguali di soluzioni $\frac{N}{100}$ di solfato ferroso ammonico e di bicromato potassico, i liquidi risultanti, immediatamente provati, non riducevano affatto il permanganato o che tutt'al più ne riducevano quantità del tutto insignificanti.

In ugual modo non potevasi procedere nel caso che la riduzione

dell'acido cromico si compia in presenza di acetato sodico, perchè la colorazione dell'acetato ferrico impedisce di apprezzare la colorazione dovuta a piccole quantità di permanganato. A questo inconveniente riparammo aggiungendo al prodotto della reazione una quantità tale di permanganato capace di produrre un cambiamento apprezzabile nella colorazione dei liquidi e quindi determinando l'eccesso di permanganato con soluzione di sale ferroso dopo aver convertito i liquidi in condizione solforica; però anche procedendo in questo modo le determinazioni non potevano effettuarsi con tutta l'esattezza desiderabile perchè il sale ferrico formatosi in tali condizioni continuava a colorare i liquidi in modo da rendere impossibile di cogliere perfettamente il punto della completa riduzione del permanganato. A ciò provvedemmo con un artifizio consistente nell'aggiungere una certa quantità di acido idrofluosilicico ai liquidi resi acidi con acido solforico, giacchè l'acido idrofluosilicico gode della proprietà di rendere quasi incolore le soluzioni diluite dei sali ferrici [1]. Procedendo dunque in questo modo ed impiegando per ciascuna prova quantità equivalenti di sale ferroso e di bicromato, noi ritrovammo che la riduzione del permanganato era nulla od insignificante.

La riduzione dell'acido cromico, in soluzioni contenenti o no acetato sodico, si effettua dunque immediatamente tanto a caldo che a freddo, cosicchè, nel metodo Pellet, il riscaldamento è una condizione affatto non necessaria e che non può avere altra influenza che quella di aumentare gli errori provenienti dall'azione dell'acido cloridrico sul permanganato e forse anche, veduta la quantità assai grande di acido cloridrico da lui impiegata, a produrne altri per l'azione di questo stesso acido sull'acido cromico.

Nonostante quessi errori risulta evidente che l'idea di combinare la reazione di Penny e quella di Margueritto per la determinazione dell'eccesso di acido cromico e per quella conseguente del piombo, lasciata da Pellet allo stato di semplice ed imperfetta concezione teorica, constituisce una felice modificazione al metodo di Schwarz, e ci fece subito sperare che il metodo di Pellet, spogliato dei suoi gravi difetti, potesse dare buoni risultati.

[1] Questo comportamento dell'acido idrofluosilicico ci venne gentilmente comunicato dal collega Prof. Giorgis.

Le facili modificazioni da noi apportate al metodo ideato da Pellet. consistono semplicemente in questo:

1° sostituire l'acido solforico al cloridrico;

2° eseguire le titolazioni a freddo anzichè a caldo;

3° partire direttamente da una soluzione titolata di bicromato potassico per fissare il titolo della soluzione ferrosa.

I liquidi da noi impiegati furono:

Soluzione $\frac{N_p}{10}$ di $K^2Cr^2O^7$.

Soluzione $\frac{N}{10}$ di $KMnO^4$ (1).

Acido solforico diluito (1 vol. H^2SO^4, 2 voi. acqua).

Soluzione di solfato ferroso ammonico acidulata con acido solforico contenente circa gr. 30 di sale per litro.

Soluzione satura di acetato sodico (2).

1° 20 cc. di soluzione di sale di Mohr convenientemente diluiti ed acidulati con 5 cc. di acido solforico richiesero cc. 16,39 di $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$.

2° 40 cc. di soluzione di sale di Mohr e 10 cc. di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N_p}{10}$ convenientemente diluiti ed acidulati con 10 cc. di acido solforico richiesero cc. 17,64 di $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$.

Per questi risultati si calcolano i seguenti rapporti:

cc. 1,00 di $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$ = cc. 1,22 di soluzione ferrosa;

cc. 1,00 di soluzione ferrosa = cc. 0,5411 di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N_p}{10}$.

Stabilito così il titolo della nostra soluzione di sale di Mohr eseguimmo le determinazioni di piombo nel modo seguente:

Determinati volumi di soluzione $\frac{N}{4}$ di $Pb(NO^3)^2$ sono posti in palloncini graduati di 250 cc. Si diluisce con acqua, si tratta con

(1) Non è necessario che il permanganato sia a titolo noto, è solo sufficiente che il suo titolo sia relativamente basso.

(2) Questa soluzione, acidolata con acido solforico, non deve ridurre a freddo il permanganato.

acetato sodico e quindi con soluzione di bicromato fino a che il precipitato cominci a deporsi prontamente ed il liquido soprastante si presenti colorato sensibilmente in giallo [1]; si porta allora a segno, si agita e, dopo 10 o 15 minuti, si filtra in matraccio asciutto ed a traverso a filtro pure asciutto avendo cura di tenere coperto l'imbuto durante la filtrazione. Del liquido filtrato se ne prendono con pipetta due porzioni di 100 cc. ciascuna. A ciascuna di esse si aggiungono 5 cc. di acido solforico e quindi tanta soluzione ferrosa fino a che il liquido abbia acquistato una colorazione decisamente verde senza alcun riflesso giallo.

Se il liquido fosse troppo intensamente colorato si deve aver cura di diluirlo in modo che distintamente sia apprezzabile la successiva diminuzione della colorazione gialla dell'acido cromico e l'aumento di quella verde dovuta al sale di cromo.

Compiuta così la riduzione dell'acido cromico, si determina l'eccesso del sale ferroso impiegato per mezzo della soluzione di permanganato [2]. Moltiplicando ora per 2,5 le medie dei volumi di soluzione impiegati per ciascuna porzione, si ottengono le quantità di soluzione di sale di Mohr o di camaleonte relative all'intero volume di 250 cc., e da questi dati si calcola la quantità di piombo per la applicazione della formula

$$[c-(a-b\ 1,22)\ 0,5411]\ 0,01035$$

dove

c = cc. di $K^2Cr^2O^7\ \frac{Np}{10}$.

a = cc. di soluzione ferrosa;

b = cc. di soluzione di camaleonte.

[1] È sempre conveniente aggiungere un eccesso non troppo piccolo di $K^2Cr^2O^7$ perchè in questo caso il cromato di piombo si depone più prontamente ed i liquidi filtrano in modo perfetto ed anche perchè, secondo W. Diehl (Zeitscbf. i. analy. Chem. 1880, XIX, 307) la precipitazione del piombo è più completa.

[2] In conseguenza della colorazione verde del liquido non è possibile notare la colorazione rossa del permanganato che quando se ne sia aggiuuto un forte eccesso, ma questa circostanza non nuoce niente all'esattezza dei risultati, poichè, quando i liquidi siano convenientemente diluiti, il più piccolo eccesso di permanganato fa passare il liquido dal verde al bruno violetto. Questo passaggio di colorazione è molto sensibile.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Soluzione di Fe^{II}	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Eccesso di Fe^{II}	Eccesso di $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$ cc.	
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	per le aliquote	totale
1	10	0,25875	25,70	2,02	0,81	0,98	1,04	0,25523	98,65	—0,136	—0,34
2	"	"	25,95	3,42	0,80	0,97	1,32	0,25492	98,52	—0,148	—0,37
3	"	"	29,05	9,15	0,90	1,10	4,35	0,25564	98,80	—0,120	—0,30
4	20	0,51750	51,35	4,27	0,80	0,97	1,78	0,51305	99,14	—0,172	—0,43
5	"	"	51,50	5,12	1,22	1,48	1,96	0,51273	99.08	—0,184	—0,46
6	"	"	54,15	9,32	0,58	0,70	4,46	0,51429	99,38	—0,124	—0,31

Come si vede i risultati ottenuti non possono dirsi del tutto soddisfacenti ma nemmeno da rigettarsi, poichè le differenze massime fra le quantità di piombo impiegate e le trovate sono appena di quattro unità nella terza decimale [1]. Queste differenze in meno sono, come si capisce, dipendenti da una quantità di acido cromico ritrovata in più nel liquido e ciò può provenire da solubilità del cromato di piombo, da evaporazione del liquido durante la filtrazione, tanto più che la temperatura ambiente fu durante queste prove di circa 30°, oppure anche dal volume del precipitato; noi volemmo perciò fare altre prove mettendoci in condizioni da eliminare o diminuire queste possibili cause di errore precipitando il piombo in soluzioni non troppo diluite e determinando l'eccesso di acido cromico nella totalità del liquido filtrato.

A questo fine le soluzioni di nitrato di piombo, senza precedente diluizione furono trattate con acetato sodico e quindi con soluzione di bicromato fino a che il liquido soprastante al precipitato formatosi si presentò colorato decisamente in giallo. Si filtrò ed il precipitato fu lavato perfettamente con la minor quantità possibile di acqua. L'intero volume del liquido filtrato fu convenientemente diluito e fu in esso determinato l'eccesso di acido cromico nel modo indicato.

(1) I risultati migliori sono quelli della prove 3 e 6 nelle quali fu aggiunto un eccesso di $K^2Cr^2O^7$ assai maggiore che nelle altre.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Soluzione di Fe^{II}	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Eccesso di Fe^{II}	Eccesso di $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	gr.	°/o	cc.
1	10	0,25875	30	10,00	0,41	0,500	5,14	0,25730	99,44	—0,14
2	»	»	»	9,75	0,15	0,183	5,18	0,25690	99,36	—0,18
3	»	»	»	10,25	0,53	0,646	5,20	0,25670	99,21	—0,20
4	20	0,51750	55	10,00	0,20	0,244	5,28	0,51559	99,63	—0,28
5	»	»	»	15,00	4,30	5,246	5,27	0,51570	99,65	—0,27
6	»	»	»	20,00	8,35	10,187	5,30	0,51538	99,59	—0,30

In questo modo operando quindi si ottenne una diminuzione nell'eccesso di acido cromico e per conseguenza furono calcolate quantità di piombo che di fronte alle impiegate danno una differenza in meno di appena due unità nella terza decimale.

Per provare se con questo metodo fosse possibile di determinare il piombo dalla quantità di acido cromico fornito dal suo cromato, i precipitati ottenuti nelle prove precedenti furono, nel modo già indicato per l'ossalato di piombo, (pag. 336), trasportati in matraccio e trattati con acido solforico. Riscaldammo per facilitar la trasformazione del cromato in solfato e quindi diluimmo con acqua.

Nel liquido freddo, senza separare da esso il precipitato, tentammo di determinare l'acido cromico, ma vedemmo che la sua soverchia quantità, quantunque grande fosse la quantità di acqua aggiunta, nuoce moltissimo alla esattezza dei risultati e contro ogni nostra aspettativa dovemmo pure constatare che la torbidezza del liquido impedisce completamente di avvertire non soltanto il passaggio di colorazione del giallo al verde operato dal sale ferroso, ma bensì ancora quella che prende il liquido in seguito ad un eccesso di permanganato [1].

Volemmo perciò provare se questa determinazione potevasi effettuare separando il precipitato di solfato di piombo, portando a determinato volume e determinando l'acido cromico in parti aliquote, però trovammo che il solfato di piombo ritiene tanto tenacemente l'acido cromico che non fu sufficiente nemmeno un lavaggio metodico e prolungato per asportarlo da esso. Ancora il solfato di piombo della esperienza N. 3, proveniente da soli gr. 0,12937 di piombo, continuò a rimanere decisamente colorato in giallo ancora dopo un lavaggio con acqua bollente fino all'ottenimento di 500 cc. di liquido filtrato. Come si vede quindi dal quadro qui sottoposto, mentre i risultati ottenuti per la determinazione dall'eccesso di acido cromico sono in vero soddisfacenti, quelli ottenuti invece dalle prove sul cromato precipitato di piombo lasciano molto a desiderare.

[1] Questo modo di operare è analogo a quello primitivamento proposto da Schwarz nel 1853 (Dingler's polytech. Journ. CXXVII, 51), ma differisce da quello perchè Schwarz tratta il cromato di piombo insieme col filtro con un eccesso di soluzione titolata di cloruro ferroso e, nel liquido filtrato dal cloruro piombico, titola con permanganato l'eccesso di sale ferroso. Questo metodo di Schwarz però fu da tempo condannato in conseguenza della difficoltà con la quale si giudica di una sufficiente aggiunta di cloruro ferroso, della facilità con la quale questo sale si ossida durante il riscaldamento e le filtrazioni e sopra tutto (R. Fresenius, Zeitschf. f. analy. Chem. 1863, II, 881) degli inconvenieoti che porta la presenza dell'acido cloridrico nelle determinazioni cou permanganato.

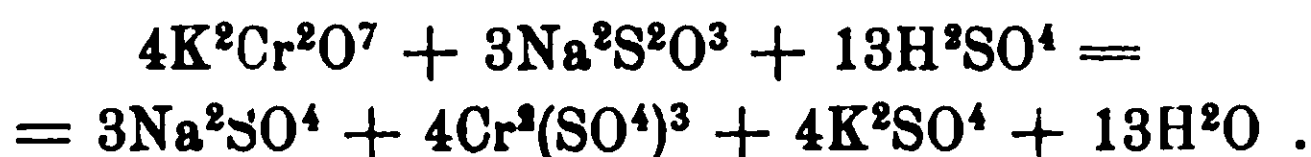
N.	Pb $\frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Liquido					
				Soluzione di Fe^{II}	$KMnO^4 \frac{N}{10}$	Eccesso di Fe^{II}	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	14,1	5,15	1,70	2,07	0,12875	99,52	—0,05
2	"	"	13,5	2,55	0,12	0,14	0,12627	98,40	—0,20
3	"	"	13,3	2,50	1,50	1,83	0,12834	99,20	—0,10
4	10	0,25875	27,9	5,95	1,25	0,152	0,25710	99,36	—0,16
5	"	"	26,7	8,95	0,30	0,36	9,25667	09,20	—0,20
6	"	"	27,0	4,20	0,15	0,18	0,25699	99,32	—0,17
7	20	0,51750	52,9	10,00	3,35	4,08	0,51439	90,40	—0,30
8	"	"	51,7	5,075	1,05	1,28	0,51387	99,30	—0,35
9	"	"	51,4	5,10	1,40	1,70	0,51294	99,12	—0,44

Precipitato									
N.	Volume totale della soluzione	Volume delle aliquote	Per l'intero volume			Piombo trovato		Errore espresso in cc. $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$	
			Soluzione di Fe^{II}	$KMnO^4$ $\frac{N}{10}$	Eccesso di Fe^{II}				
	cc.	cc.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	per le aliquote	totale
1	250	100	23,150	0,875	0,457	0,12708	98,23	—0,090	—0,23
2	„	„	23,625	0,810	0,988	0,12668	97,92	—0,100	—0,26
3	500	„	24,750	1,810	2.208	0,12627	97,60	—0,060	—0,80
4	250	„	47,560	2,937	3,[illegible]83	0,24638	95,20	—0,480	—1,20
5	„	„	46,000	1,620	1,976	0,24633	95,20	—0,480	—1,20
6	„	„	48,120	3,150	3,840	0,25407	98,00	—0,200	—0,50
7	500	„	93,875	4,125	5,032	0,49752	96,14	—0,380	—1,93
8	„	„	91,625	1,350	1,647	0,50394	97,39	—0,260	—1,31
9	„	„	92,750	2,300	2,800	0,50378	97,34	—0,265	—1,33

Il metodo Pellet da noi modificato dà dunque risultati assai soddisfacenti se applicato alla determinazione del piombo da quella dell'eccesso di acido cromico impiegato a precipitarlo, mentre che non si presta ugualmente bene per la determinazione del piombo dalla quantità di acido cromico fornito dal suo cromato.

W. Diehl, nel 1880, affermando che i metodi fino allora proposti per la determinazione volumetrica del piombo lasciavano molto a desiderare, si studiò di trovarne uno migliore ed asserì di essere giunto al suo scopo precipitando il piombo, dalle sue soluzioni acetiche, con un eccesso di bicromato potassico e determinando l'eccesso di questo per mezzo dell'iposolfito sodico [1]. Egli impiegò una soluzione di iposolfito contenente da 4 a 5 grammi di sale per litro. Per stabilire il titolo dell'iposolfito si diluiscono, con 300 cc. di acqua, 20–30 cc. di soluzione di bicromato potassico contenente per litro gr. 7,38 di sale, si aggiungono 20–25 cc. di acido solforico diluito con due volumi di acqua, si riscalda fino all'ebollizione e si versa a goccia a goccia la soluzione di iposolfito. Il liquido va man mano *decolorandosi* ed il termine della reazione si riconosce per regola dalla *completa* decolorazione di esso.

L'autore afferma che la reazione avviene secondo l'equazione

$$4K^2Cr^2O^7 + 3Na^2S^2O^3 + 13H^2SO^4 =$$
$$= 3Na^2SO^4 + 4Cr^2(SO^4)^3 + 4K^2SO^4 + 13H^2O\ .$$

Diehl destinò più specialmente il suo metodo all'analisi dei minerali poveri di piombo: egli trasforma il piombo in solfato, discioglie questo sale con acetato ammonico e da questa soluzione, acidulata con acido acetico, precipita il piombo con un eccesso di bicromato potassico. A noi non importava affatto compiere questi passaggi e perciò per le verifiche adoprammo direttamente una soluzione di nitrato di piombo.

Eseguendo però la titolazione dell'iposolfito nel modo prescritto da Diehl noi vedemmo che non è facile afferrare il termine della reazione: i liquidi perdono a poco a poco la loro colorazione gialla

[1] Zeitschft. f. analy. Chemie 1880, XIX, 306.

ma rimangono però colorati in verde assai carico e solo possono dirsi relativamente decolorati quando si impieghi una quantità di soluzione cromica circa dieci volte minore di quella impiegata da Diehl, cosicchè è possibile distinguere il termine della reazione solo quando si abbiano da ridurre quantità non troppo forti di bicromato $\left(\text{non più di 20 cc. di } K^2Cr^2O^7 \ \frac{N^p}{10}\right)$ e che si confronti il colore del liquido di prova con quello di un' altra identica porzione già sicuramente ridotta con l'iposolfito [1].

Diehl determina l'eccesso del bicromato nella totalità del liquido separato dal cromato di piombo, ma per la ragione anzidetta, non si può in questo modo giungere a buoni risultati; è necessario invece determinare questo eccesso in parti aliquote la prima delle quali deve servire come termine di confronto.

Precipitando il piombo con un eccesso di bicromato dalle soluzioni di nitrato di piombo addizionate di acetato sodico, determinando l'eccesso del bicromato impiegato e calcolando la quantità del piombo precipitato si ottennero questi risultati : se il titolo della soluzione di iposolfito fu direttamente determinato con $K^2Cr^2O^7 \ \frac{N^p}{10}$, i risultati delle determinazioni del piombo furono talvolta assai buoni (99,20—99,97 %), tal altra non affatto soddisfacenti 96—94 %; ma se, avendo determinato il titolo dell'iposolfito coll'jodio, vollesi calcolare, in rapporto alla equazione data da Diehl, la corrispondente quantità di bicromato e da questa quella del piombo precipitato, noi ottenemmo sempre risultati impossibili; si calcolarono cioè quantità di piombo enormemente inferiori alle reali ed avendo impiegato per la precipitazione un forte eccesso di bicromato fino ad una quantità doppia di quella necessaria, noi avremmo perfino trovato come quantità eccedenti delle quantità di bicromato che erano assai superiori a quelle complessivamente impiegate.

Tale anomalia non può avere altra origine che da una falsa interpetrazione della reazione fra il bicromato e l' iposolfito e che

[1] Per giudicare di avere in questa prima prova aggiunta una quantità sufficiente di liposolfito,-si prelevano alcune goccie di liquido e si fanno cadere sopra una goccia di soluzione diluitissima di joduro di amido preparata con amido solubile.

quindi l'equazione data da Diehl, quantunque riportata sui più autorevoli trattati, sia ben lontana dal rappresentare il reale andamento della reazione. Che così sia infatti noi ne abbiamo acquistata la prova diretta ed in una prossima pubblicazione riferiremo sugli studi da noi intrapresi intorno alla riduzione dell' acido cromico per mezzo dell'acido iposolforoso.

Il metodo proposto da Roux consiste nel precipitare il piombo, in soluzioni, nelle quali fu aggiunto un forte eccesso di acetato sodico, per mezzo di un eccesso di bicromato potassico (non superiore 10 cc. di $K^2Cr^2O^7$ circa $\frac{N^p}{10}$) e nel determinare la quantità di bicromato eccedente nel liquido filtrato per l' applicazione in senso inverso del metodo Penny-Schabus gia rammentato. Questa determinazione si eseguisce versando soluzione titolata di solfato ferroso ammonico nel liquido contenente il bicromato, agitando e prelevando di tanto in tanto una goccia di liquido che si fa cadere sopra una goccia di soluzione diluita di ferricianuro potassico posta sopra una piastra di porcellana.
Fintantochè non vi è un eccesso di sale ferroso, *le tocche* hanno un color giallo rossastro, ma quando il bicromato è completamente ridotto, esse prendono una tinta verde e poi bleu.

Questo metodo fu proposto più specialmente per la determinazione rapida del piombo nelle sue leghe con lo stagno; esso fu adottato dal Laboratorio Chimico Municipale di Parigi ([1]) ed a questo solo devesi forse il favore col quale venne accettato dagli altri laboratori municipali della Francia ed anche da qualche laboratorio italiano.

Diciamo subito che per quanto numerose siano state le prove fatte col metodo quale è descritto da Roux ([2]) noi non ottenemmo mai risultati soddisfacenti, e fummo quindi ben lontani da raggiungere la approssimazione di 1,0 $^0/_0$ sulla quantità del piombo impiegato, cosa che, secondo l'autore dovrebbe essere abituale.

([1]) " Documents sur le falsificatious des matières alimentaires ". — Paris 1885, p. 697.
([2]) Bulletin de la Société Chimique 1881, XXXV, 296.

Salvo poche eccezioni, noi ottenemmo invece errori in meno, che sono saliti perfino a qualche unità $^{0}/_{0}$.

Nè potemmo giungere a risultati migliori tentando di eseguire il metodo con le seguenti modificazioni:

1° Acidificare con acido solforico il liquido separato dal cromato di piombo.

2° Versare il liquido cromico in una determinata quantità di sale ferroso, fino a che una goccia del liquido aveva cessato di dare reazione col ferricianuro potassico (Metodo Penny-Schabus).

3° Ridurre l'acido cromico con un eccesso di sale ferroso, e determinare l'eccesso con soluzione titolata di bicromato potassico.

Risultati assai migliori noi ottenemmo impiegando per *le tocche* soluzioni diluitissime di ferricianuro potassico fortemente acidulate con acido solforico.

Il volume dei liquidi nei quali fu fatta la determinazione dell'eccesso di acido cromico era di 150-200 ce.; la soluzione di sale di Mohr aveva questo titolo:

$$\text{cc. } 1,48 = \text{cc. } 1,00 \text{ di } K^2Cr^2O^7 \ \frac{N^p}{10}.$$

N.	$Pb(NO_3)^2$ $\frac{N}{4}$	Piombo impiegto	$K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$	$FeSO^4$	Eccesso di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	co.	cc.	gr.	%	co.
1	5	0,12937	15	4,05	2,73	0,12690	98,13	—0,23
2	»	»	20	11,55	7,80	0,12627	97,60	—0,30
3	»	»	»	11,35	7,67	0,12761	98,60	—0,17
4	»	»	25	18,90	12,77	0,12658	97,82	—0,27
5	10	0,25875	30	7,70	5,20	0,25668	90,20	—0,20
6	»	»	»	8,00	5,40	0,25461	98,40	—0,40
7	»	»	35	15,20	10,28	0,25584	9[illegible],87	—0,28
8	»	»	»	15,15	10,2[illegible]	0,25636	99,08	—0,23

Roux avverte in modo speciale che se, dopo la titolazione con sale ferroso, il liquido non è colorato in rosso vuol dire che non è stata aggiunta una quantità sufficiente di acetato sodico, il che significa che secondo l'autore la presenza di un eccesso di acetato sodico dovrebbe essere una condizione necessaria alla buona riuscita delle determinazioni. A noi invece è risultato che cio è di danno anzichè di vantaggio, poichè quando si fa la titolazione in

presenza di acetato sodico il liquido prende una colorazione rossa più o meno intensa dovuta all' acetato ferrico ed in questo caso non si ha nessun indizio dell'avvicinarsi del termine della riduzione dell'acido cromico e del momento opportuno per cominciare le *tocche,* circostanza che porta a maggior perdita di tempo ed è causa di errori in conseguenza delle troppo numerose prelevazioni di liquido; mentre che quando la titòlazione si eseguisce in liquidi non contenenti acetato sodico il termine della operazione è molto approssimativamente indicato dal passaggio della soluzione dal color giallo del bicromato a quello verde del sale di cromo o meglio dalla scomparsa quasi completa del color giallo del liquido ed a questo punto solo si può cominciare a prelevare le gocce per il saggio *alla tocca* col ferricianuro.

Roux, sicuramente, fu indotto ad una tale prescrizione affinchè l'eccesso di acido nitrico impiegato nella dissoluzione del piombo non impedisse la precipitazione di questo allo stato di cromato, ma noi abbiamo trovato che si ottengono invece risultati migliori quando si effettui la precipitazione in soluzioni assai diluite di nitrato di piombo non contenenti acido nitrico libero.

Per le prove qui sotto notato la soluzione di $Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{4}$ impiegata fu diluita a 100-150 cc. L' acido cromico fu determinato nella totalità dei liquidi filtrati (circa 200 cc.). Il titolo della soluzione ferrosa era cc. 1,52 = 1,00 di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	$FeSO^4$	Eccesse di $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	15	4,10	2,70	0,12730	98,40	—0,20
2	„	„	18	8,58	5,65	0,12782	98,80	—0,15
3	10	0,25875	30	8,05	5,29	0,25574	98,84	—0,29
4	„	„	„	7,90	5,19	0,25678	99,24	—0,19
5	„	„	35	15,55	10,25	0,25616	99,00	—0,25
6	20	0,51750	55	8,00	5,26	0,51480	99,48	—0,26
7	„	„	58	12,50	8,22	0,51522	99,56	—0,22
8	„	„	60	15,70	10,32	0,51418	99,26	—0,32

Da queste può dedursi che la precipitazione del piombo è completa ancora quando nel liquido, per ogni molecola di cromato di piombo, si trovi pure una molecola di acido nitrico proveniente dalla reazione del bicromato potassico sul nitrato piombico. Cosicchè a fine di evitare gli effetti dannosi dell'acetato sodico, anzichè aggiungere questo sale alle soluzioni piombiche acide per acido nitrico potrebbero esse neutralizzarsi con un idrato o carbonato al-

calino (1) oppure potrebbesi ad esse aggiungere l' alcali fino a leggerissimo eccesso e ricondurre i liquidi in condizione acida con acido acetico (2).

Nonostante che nelle ultime determinazioni noi abbiamo ottenuto risultati assai più soddisfacenti pure le perdite verificate non sono del tutto trascurabili e pensammo che la causa di esse e di quelle ancor più forti ottenute impiegando l'acetato sodico, risiedesse nella necessità di un eccesso relativamente forte di sale ferroso per ottenere nelle tocche la comparsa di una distinta colorazione bleu.

A fine di stabilire qual fosse questa quantità, mettendoci nelle condizioni delle determinazioni da noi registrate, noi facemmo le prove con le seguenti soluzioni :

(1) Migliore fra tutti, secondo W. Diehl, sarebbe l'idrato ammonico. (Chemische Industrie 1888, pag. 157).

(2) Abbiamo direttamente provato che se ad una soulzione di nitrato di piombo $\frac{Np}{100}$ si aggiunge un eccesso, di bicromato potassico $\frac{Np}{100}$, i liquidi filtrati, resi alcalini con idrato potassico e trattati con solfuro ammonico, non danno affatto alcun precipitato, nè danno nemmeno il più debole intorbidamento se leggermente alcalizzati con ammoniaca. Gli stessi risultati si ottengono con soluzioni $\frac{Np}{50}$, $\frac{Np}{25}$ ed anche $\frac{Np}{10}$. È evidente quindi che non soltanto col metodo di Roux, ma ancora coi precedenti e con quello jodometrico, del quale fra breve tratteremo, la precipitazione col bicromato può farsi in soluzione neutra di nitrato di piombo senza che siavi necessità di una aggiunta di acetato sodico. Si deve solo osservare la precauzione che le soluzioni piombiche siano così diluite da non richiedere una quantità di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$ maggiore del loro volume.

In 100 cc.

N.	$H^4C^2O^2$ gr.	$NaH^3C^2O^2$ gr.	$Cr^2(SO^4)^3, K^2SO^4, 24H^2O$ gr.	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$ cc.	$Fe^2(SO^4)^3, (NH^4)^2SO^4, 24H^2O$ gr.	$FeSO^4, (NH^4)^2SO^4 \frac{No}{10}$ cc.
1	1,00	4,0	0,0249	= 1,0	0,0723	= 1,50
2	„	„	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
3	„	„	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50
4	0,50	2,0	0,0249	„ 1,0	0,0723	„ 1,50
5	„	„	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
6	„	„	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50
7	0,25	1,0	0,0249	„ 1,0	0,0723	„ 1,50
8	„	„	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
9	„	„	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50
	HNO^3 gr.	$Pb(NO^3)^2 \frac{Np}{4}$ cc.				
10	0,0393	= 2,5	0,0249	„ 1,0	0,0723	„ 1,50
11	„	„ „	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
12	„	„ „	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50
13	0,0787	„ 5,0	0,0249	„ 1,0	0,0723	„ 1,50
14	„	„ „	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
15	„	„ „	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50
16	0,1575	„ 10,0	0,0249	„ 1,0	0,0723	„ 1,50
17	„	„ „	0,0622	„ 2,5	0,1807	„ 3,75
18	„	„ „	0,1245	„ 5,0	0,3615	„ 7,50

Per queste prove facemmo uso di due soluzioni diluitissime di ferricianuro potassico ad identico titolo, l'una neutra e l'altra fortemente acidulata con acido solforico. Per ciascun caso facemmo varie determinazioni con 250 cc. di liquido e dalla media di esse

deducemmo la quantità di sale ferroso necessaria per volumi di 100 cc. Queste quantità e gli errori a cui esse darebbero luogo, espressi in cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$, furono :

Soluzioni	Ferricianuro potassico in soluzione neutra		Ferricianuro potassico in soluzione acida	
	$Fe^{II} \frac{N}{10}$ cc.	Equivalenza in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$ cc.	$Fe^{II} \frac{N}{10}$ cc.	Equivalenza in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$ cc.
1 a 9	0,35—0,40	0,23—0,30	0,20—0,30	0,14—0,20
10 a 18	0,08	0,053	0,10	0,067

La quantità di soluzione ferrosa necessaria è dunque assai considerevole per le prime nove soluzioni, molto minore e costante invece per le altre ed in tutti i casi è tale da dare, dentro certi limiti, spiegazione degli errori in meno costantemente commessi nelle nostre determinazione. Risulta inoltre che nel caso che la precipitazione con bicromato si compia in liquidi ai quali fu aggiunto acetato sodico è molto migliore impiegare soluzione di ferricianuro fortemente acidulata con acido solforico, mentre che quando il piombo si precipiti da soluzioni neutre del suo nitrato è preferibile far uso di soluzione neutra di ferricianuro.

In base a questi dati, applicando le correzioni ai risultati riferiti a pag. 371 si ottengono definitivamente questi numeri.

N.	Pb %	Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$
1	99,43	—0,07
2	99,84	—0,02
3	99,38	—0,16
4	99,76	—0,06
5	99,52	—0,12
6	99,74	—0,13
7	99,82	—0,09
8	99,62	—0,19

Cosicchè devesi concludere che possono ottenersi risultati senza dubbio molto soddisfacenti, quando si precipiti il piombo con un eccesso di bicromato in soluzioni di nitrato piombico diluite e neutre od acide per acido acetico ma non contenenti acetati o che ne contengano tutt'al più quantità piccolissime; e quando, nella titolazione dell'eccesso di acido cromico, si tenga conto del volume complessivo dei liquidi e della relativa quantità di soluzione ferrosa occorrente per la comparsa, *nelle tocche*, di una distinta colorazione bleu.

La estesa applicazione che è stata fatta del metodo jodometrico alla determinazione delle sostanze riducibili dall'acido jodidrico, la esattezza dei risultati da esso generalmente forniti e la facilità della sua esecuzione, ci consigliarono di applicarlo alla determinazione volumetrica del piombo.

La riduzione dell'acido cromico per mezzo dell'acido jodidrico fu utilizzata da F. Mohr ([1]) per la titolazione delle soluzioni di iposolfito ed in seguito, per lo stesso scopo da Volhardt ([2]) e Crismer ([3]); mentre che Zulkowsky ([4]) si valse di essa per la determinazione volumetrica dell'acido cromico.

Questo metodo però ha solo da poco tempo guadagnata la generale accettazione giacchè ad esso si faceva il rimprovero di non permettere di distinguere esattamente la fine della reazione segnata dalla scomparsa del colore bleu dell' joduro di amido, rimprovero trovato non giustificato da Crismer, ed anche perchè Zulkowsky aveva verificato che, impiegando soluzioni non sufficientemente concentrate, la riduzione dell'acido cromico non è completa che dopo un quarto d' ora ([5]). A questo fatto però fu da taluno dato una soverchia importanza, perciò avanti d' intraprendere la determinazione del piombo volemmo acquistare una prova diretta del valore dei rimproveri che furono fatti a questo metodo di dosaggio.

([1]) Zeitschft f. analy. Chem. 1868, II, 247.

([2]) Liebig's Annalen, 1879, CLXXXXVIII, 346.

([3]) Berich. d. deut. chem. Gesell. 1884, XVII. 642.

([4]) Journ. f. prak. Chem. 1868, CIII, 351.

([5]) Ciò avvenne a Zulkowsky impiegando 20 cc. di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{Np}{10}$ diluiti con 100—200 cc. di acqua.

Circa alla difficoltà offerta dalla colorazione verde del sale di cromo Crismer trovò che impiegando soluzione $\frac{N^o}{10}$ di cromato potassico è assai difficile il prendere esattamente la fine della reazione, mentre che impiegando soluzione $\frac{N^o}{100}$ il termine è perfettamente avvertito ed i risultati che in questo modo si ottengono sono identici a quelli ottenuti con soluzioni di jodio puro.

Per prove da noi fatte con soluzione $\frac{N^o}{100}$ ed ancor più diluito di bicromato potassico noi confermiamo del tutto le conclusioni di Crismer. Nella esecuzione, anzi, di queste prove ci è occorso osservare che la fine della reazione si manifesta in modo più o meno sensibile a seconda che si diluisca avanti oppure dopo la aggiunta dell'acido cloridrico. Se la acidificazione si compie avanti, la soluzione possiede un color verde deciso, mentre che nel caso inverso, in identiche condizioni di concentrazione, la soluzione prende un colore verde violetto assai debole che permette di avvertire molto meglio la scomparsa della colorazione dell'joduro di amido. Ancora le prove spettroscopiche confermano che nell'un caso si forma sale di cromo verde, mentre che nell'altro l'acido cromico passa in totalità od in massima parte a sale di cromo violetto. Quando la riduzione fu compiuta in liquidi acidulati prima della diluizione la risultante soluzione verde presenta la catteristica di un forte assorbimento dalla linea B verso l'estremo rosso, mentre che questa regione dello spettro non viene sensibilmente assorbita, quando la riduzione dell'acido cromico siasi compiuta in liquidi diluiti prima dell'acidificazione, ancorchè la risultante soluzione violetta si esami allo spettroscopio ancora in forti strati.

Per le nostre determinazioni di piombo noi impiegammo una soluzione di iposolfito contenente circa gr. 4,50 di sale per litro. A fine di stabilire il titolo di questa soluzione e di studiare l'effetto del tempo sulla reazione dell'acido jodidrico coll'acido cromico, furono fatte le seguenti esperienze:

In un certo numero di matracci furono posti 25 o 50 cc. di soluzione $\frac{N^p}{100}$ di bicromato potassico che si diluirono con 200 cc. di acqua e quindi si aggiunsero 5 cc. di soluzione di joduro potassico al 5 % e 5 cc. di acido cloridrico d. 1,10.

In alcuni casi la titolazione con iposolfito fu fatta immediatamente dopo l'aggiunta dell'acido cloridrico, in altri dopo $^1/_6$, $^1/_4$, $^1/_2$, 1, 2 fino a 5 ore.

Le titolazioni furono eseguite nel modo consueto, vale a dire che aggiungemmo iposolfito fino a che il liquido ebbe acquistata una tinta debolmente gialla, aggiungemmo allora la salda d'amido (amido 1 $^0/_0$) e quindi di nuovo iposolfito fino a scomparsa della colorazione bleu.

Per le titolazioni fatte immediatamente dopo la aggiunta di acido cloridrico noi notammo pure il fenomeno osservato da Zulkowsky: dopo la scomparsa della colorazione bleu il liquido possiede tuttora una leggera tinta gialla e dopo la colorazione bleu ricomparve per scomparire di nuovo per la aggiunta di una o due gocce di iposolfito. Questo fenomeno chiamato da Zulkowsky *Nachblaüung* si ripete in ciascuna prova per quattro o cinque volte durante lo spazio di 10 a 15 minuti fino a che dopo un'ultima aggiunta di iposolfito non compare più. Nelle prove eseguite dopo 10 minuti il fenomeno di Zulkowsky si presentò soltanto per una o due volte, mentre che per quelle eseguite dopo $^1/_4$ d'ora o più esso non avvenne affatto. I risultati ottenuti sono dati dalla seguente tabella:

N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{100}$ cc.	Tempo decorso dall'aggiunta dell'HCl ore	Soluzione di $Na^2S^2O^3$ cc.
1	25	0	25,00
2	50	»	49,98
3	25	$^1/_6$	25,00
4	50	»	50,00
5	25	$^1/_4$	25,00
6	50	»	49,99
7	50	$^1/_2$	50,00
8	50	1	50,00
9	50	2	50,00
10	50	3	49,90
11	50	4	49,90
12	50	5	49,85

Questi risultati, che stabiliscono una coincidenza casualmente perfetta della soluzione di iposolfito con quella di bicromato, provano come il fenomeno di Zulkowsky non porti alcun danno agli effetti delle titolazioni nemmeno quando la diluizione del bicromato sia tale da raggiungere il grado di circa $\frac{N^p}{500}$ od anche perfino di $\frac{N^p}{1000}$ come nelle prove 1, 3 e 5. Le differenze di cc. 0,10 ottenute nella 10ª ed 11ª prova e di cc. 0,15 nella 12ª sono evidentemente dovute ad evaporazione di una equivalente quantità di jodio.

Per le nostre determinazioni di piombo noi abbiamo impiegato soluzione $\frac{N^p}{10}$ di $K^2Cr^2O^7$ e la soluzione di $Na^2S^2O^3$ di cui sopra abbiamo stabilito il titolo, 1 cc. della quale corrisponde esattamente a cc. 0,1 di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N^p}{10}$.

Determinate quantità di soluzione $\frac{N}{4}$ di $Pb(NO^3)^2$ poste in matracci furono trattate con soluzione di acetato sodico e con tanta acqua fino ad avere il volume 60–100 cc. e quindi con un eccesso di soluzione di bicromato fino a che cioè il liquido soprastante al precipitato ebbe acquistato una leggera colorazione gialla. Il precipitato raccolto su filtro fu accuratamente lavato e sulla totalità del liquido filtrato, diluito fino ad avere un volume di circa 200–250 cc, fu determinato l'eccesso di acido cromico. A tal fine si aggiunsero ad esso 5 cc. di soluzione di joduro potassico, 5 cc. di acido cloridrico e si determinò la quantità di jodio posto in libertà nel modo noto.

I risultati ottenuti sono consegnati nella seguente tabella:

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^2Cr^2O^7 \frac{N_p}{10}$	$Na^2S^2O^3$	Eccesso di $K^2Cr^2O^7 \frac{N_p}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^2Cr^2O^7 \frac{N_p}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	14,20	18,2	1,82	0,12823	99,04	—0,12
2	»	»	15,00	26,0	2,60	0,12834	99,20	—0,10
3	»	»	14,80	24,3	2,43	0,12812	98,96	—0,13
4	10	0,25875	27,50	26,1	2,61	0,25761	99,52	—0,11
5	»	»	27,30	25,1	2,51	0,25667	99,16	—0,21
6	»	»	27,30	25,5	2,55	0,25616	99,00	—0,25
7	20	0,51750	52,60	28,0	2,80	0,51543	99,60	—0,20
8	»	»	51,80	20,0	2,00	0,51543	99,60	—0,20
9	»	»	52,30	25,9	2,59	0,51449	99,42	—0,29

Prevedendo ora il caso della presenza di corpi capaci di agire come ossidanti sull'acido jodidrico o sui sali ferrosi impiegati per la determinazione dell'eccesso di acido cromico nei metodi da noi studiati, credemmo opportuno di stabilire se fosse praticamente possibile di eseguire col metodo jodometrico la determinazione del piombo nel precipitato di cromato, tanto più che i risultati dei

tentativi da noi fatti a questo intento per la applicazione del metodo al sale ferroso e permanganato erano andati completamente falliti.

Volemmo in prima provare se era possibile eseguire questa determinazione sulla totalità del cromato precipitato.

I precipitati provenienti dalle prove 1, 4 e 7 furono spinti in matraccio Erlenmeyer, fu aggiunta acqua, 10 cc. di joduro potassico e di acido cloridrico e quindi si tentò di determinare l'jodio con una soluzione di iposolfito di cui 1,44 cc. corrispondeva a 1,00 cc. di $K^2Cr^2O^7 \frac{Np}{10}$. Come era prevedile questa determinazione presenta delle grandi difficoltà in causa della eccessiva quantità di acqua che è necessario di aggiungere ed ancor più per la imperfetta decomposizione del cromato di piombo quando non si riesca a ridurlo completamente allo stato di conveniente suddivisione.

In questo modo il precipitato N. 1, dopo una aggiunta di litri 1,5 di acqua dette il 102,16 $^0/_0$ di piombo; quello N. 3, dopo aggiunta di quasi litri 2,5 di acqua, dette il 101,66 $^0/_0$; alla prova del N. 7 dovemmo completamente rinunziare perchè il liquido era tuttora troppo intensamente colorato nonostante l'aggiunta di circa 3 litri di acqua. Noi non diamo alcun valore ai risultati delle due prime prove ed abbiamo riferito su di esse solo per dimostrare la impossibilità di ottenere per questa via soddisfacenti risultati.

Fallito questo primo tentativo, noi procedemmo sui rimanenti precipitati nel modo seguente:

I precipitati trasportati in matraccio Erlenmeyer furono trattati a caldo con soluzione di idrato potassico fino a che ne fu ottenuta la soluzione completa; le soluzioni fredde si travasarono in palloni graduati di 500 cc. e si portarono con acqua a questo volume.

Impiegando parti aliquote di queste soluzioni si determinò la quantità di acido cromico in esse contenuto avendo cura di aggiungere una quantità assai maggiore (10-15 cc.) di acido cloridrico.

N.	Volume totale della soluzione cc.	Volume delle aliquote cc.	Soluzione di $Na^2S^2O^3$ relativa alle aliquote cc.	Piombo trovato gr.	Piombo trovato %	Errore espresso in cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N_P}{10}$ per le aliquote	Errore espresso in cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N_P}{10}$ totale
2	500	100	24,80	0,12839	99,20	—0,020	—0,10
3	"	"	24,75	0,12808	99,00	—0,026	—0,13
5	"	"	49,80	0,25771	99,60	—0,020	—0,10
6	"	"	49,62	0,25678	99,24	—0,038	—0,19
8	"	"	99,40	0,51439	99,40	– 0,060	—0,30
9	"	"	99,70	0,51594	99,70	—0,030	—0,15

Dai risultati delle nostre esperienze consegue dunque che il metodo jodometrico offre non solo un mezzo facile per la determinazione dell'acido cromico impiegato in eccesso nella determinazione del piombo, ma permette ancora di determinarlo con uguale facilità nel precipitato di cromato di piombo ed ha il grande merito di fornire costantemente risultati che, con un processo volumetrico, difficilmente è possibile ottenere migliori.

Titolazione con ferrocianuro potassico o precipitazione con lo stesso reattivo e determinazione dell'acido ferrocianidrico precipitato o del suo eccesso.

Nel 1865 il dottor Graeger, in considerazione dei difetti che, secondo lui, i metodi volumetrici fino allora conosciuti presentavano nella determinazione del piombo e dello stagno, pensò di precipitare questi metalli allo stato di ferrocianuri e pubblicò in proposito una memoria col titolo *Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis und Zinns* [1] nella quale però dichiara che questo mezzo non si può impiegare affatto per la determinazione dello stagno, mentre che si presta benissimo per quella del piombo.

[1] Journ f. prakt. Chem. 1865, XCVI, 330.

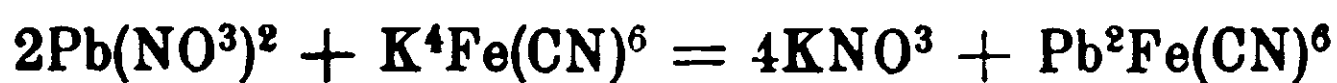
In rapporto alla determinazione di questo metallo egli riferisce soltanto queste tre prove:

1° A 10 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di piombo, diluiti con acqua ed acidulati con acido acetico, aggiunse soluzione $\frac{N}{10}$ di ferrocianuro potassico finchè, per mezzo del cloruro ferrico, non riconobbe di averne aggiunto un eccesso. Il volume del ferrocianuro impiegato per 10 cc. di nitrato di piombo $\frac{N}{10}$ fu di cc. 5,05 invece di 5,00.

2° Il precipitato ottenuto in 1) fu posto insieme col filtro in un bicchiere, fu agitato con acqua acidulata (?) e titolato con una soluzione di permanganato di cui cc. 5,60 equivalevano a 10 cc. del suo ferrocianuro $\frac{N}{10}$. Il volume del permanganato impiegato fu di cc. 2,76 invece di 2,80.

3° Trattò 3 cc. di nitrato di piombo $\frac{N}{10}$ con 20 cc. di ferrocianuro potassico $\frac{N}{10}$ e diluì fino a 50 cc.; filtrò con filtro asciutto ed in porzioni di 10 cc. del filtrato determinò col permanganato l'eccesso del ferrocianuro. Egli trovò in questo modo che per la precipitazione del piombo erano occorsi cc. 1,60 di ferrocianuro invece di cc. 1,50.

Per questi soli dati, Graeger si credette autorizzato di asserire che la reazione fra il nitrato piombico ed il ferrocianuro potassico si effettua secondo l'equazione:

$$2Pb(NO^3)^2 + K^4Fe(CN)^6 = 4KNO^3 + Pb^2Fe(CN)^6$$

e che essa può essere utilizzata per la determinazione volumetrica del piombo, sia per determinazione diretta impiegando il cloruro ferrico come indicatore, sia per titolazione con permanganato del ferrocianuro potassico impiegato in eccesso o di quello relativo al precipitato ottenuto.

R. Fresenius, riassumendo il lavoro di Graeger [1], fa a questo

[1] Zeitschf. f. Analy. Chem. 1865, IV, 438.

proposito osservare che la ricerca 3) fu eseguita con troppo piccole quantità di materia e che se l'errore di 0,1 cc. è effettivamente piccolo, esso d'altra parte riferito a 100 porta ad un errore uguale a 6,6. Lamenta che l'esperienza non sia stata ripetuta quantunque ne avesse meritato bene la pena, giacchè l'asserzione di Gay-Lussac, che il ferrocianuro di piombo trascina sempre seco quello potassico, è contraddetta da Berzelius secondo il quale ciò non avviene.

A queste giuste osservazioni di Fresenius se ne possono aggiungere altre che, sotto il punto di vista analitico, non sono meno importanti. Non è possibile acquistare un criterio sicuro sull'andamento di una reazione con un numero di prove così ristretto e così male condotto, perchè, mentre furono impiegate quantità assai piccole del corpo da precipitare, ne fu compiuta la titolazione con soluzioni troppo concentrate come quella di permanganato o titolate in maniera che non è possibile comprendere che cosa intenda l'autore per soluzione normale.

Più recentemente Jvon propose pure come cosa nuova di determinare volumetricamente il piombo per mezzo del prussiato giallo servendosi della *tocca* con cloruro ferrico per stabilire il termine della reazione ([1]). Secondo Jvon alle soluzioni di nitrato di piombo neutre od acide per acido acetico si aggiunge a goccia a goccia la soluzione titolata di ferrocianuro potassico agitando nello stesso tempo vivamente con una bacchetta di vetro : il precipitato di ferrocianuro piombico si depone rapidamente , ma non è affatto necessario di attendere che ciò sia avvenuto per eseguire le *tocche*. Con la bacchetta di vetro si tocca una serie di gocce di soluzione diluita di cloruro ferrico poste sopra una piastra di porcellana e si cessa di versare il ferrocianuro appena che comincia a prodursi la colorazione bleu. Affinchè le determinazioni procedano bene sarebbe necessario, secondo Jvon, che le soluzioni di piombo non ne contenessero meno del 0,5 $^0/_0$, ma secondo Graeger invece questa non sarebbe davvero una condizione indispensabile giacchè, come più specialmente risulta della esperienza 3), quest'ultimo credette potessero ottenersi pure buoni risultati impiegando soluzioni piombiche molto più diluite.

([1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1889, XIX, 18.

Per provare questo metodo alla *tocca* noi impiegammo soluzione $\frac{N}{4}$ di nitrato di piombo senza diluire o che diluimmo in diversa misura, e come precipitante adoprammo il $K^4Fe(CN)^6$ $\frac{N_P}{10}$ (1), cosicchè ci mettemmo nelle condizioni di Jvon o di Graeger od intermedie ad esse od anche a quelle assai differenti, ma i risultati ottenuti furono in ogni caso del tutto rigettabili.

Graeger non dice niente di preciso sul modo col quale egli, per mezzo del cloruro ferrico, stabilisce il termine della reazione, noi quindi seguimmo le indicazioni di Jvon, ma in questo modo è assolutamente impossibile giungere allo scopo giacchè il difetto che fu rimproverato al metodo di Schwarz va addebitato al più alto grado a quello indicato da Jvon, perchè il cloruro ferrico agisce quasi istantaneamente sul ferrocianuro piombico sospeso nelle gocce, cosicchè, ancora quando è precipitata soltanto una parte del piombo, il cloruro ferrico segna il termine della reazione. Questo metodo quindi nel modo come è accennato da Graeger e descritto da Jvon è decisamente da condannarsi, ma poichè d'altra parte gli autori, Jvon specialmente, presentano soddisfacenti documenti ad esso relativi, noi vogliamo momentaneamente ammettere che la grande contraddizione fra i loro ed i nostri risultati dipenda da un qualche artifizio pratico che gli autori hanno trascurato di portare a conoscenza dei chimici.

Non sapendo a quale altro mezzo ricorrere per eseguire le tocche in modo che il cloruro ferrico potesse agire sul liquido e non sul

(1) Il titolo fu stabilito partendo direttamente dal ferrocianuro potassico e quindi fu controllato col $KMnO^4$ $\frac{N}{100}$. In questo caso come pure in tutti quelli nei quali dovemmo in seguito determinare il ferrocianogeno col permanganato noi eseguimmo le determinazioni col metodo di de Haen (Liebig's Ann. 1854, XC, 160) che trovammo più conveniente e sicuro della modificazione di Gintl (Zeitschft. f. analy. Chem. 1867, VI, 446); tutt'al più nei casi dubbi, specialmente quando nel liquido era sospeso il solfato di piombo, nei quali non è così evidente il passaggio dal color giallo al giallo rossiccio, ricorremmo talvolta alla tocca col cloruro ferrico.

Le acidificazioni furono sempre fatte con acido solforico diluito con due volumi di acqua. Le reazioni si fecero sempre in matracci Erlenmeyer posti su fogli di carta bianca.

1 vol. della nostra soluzione $\frac{N_P}{10}$ di $K^4Fe(CN)^6$ corrispondeva esattamente a 2,5 vol. $KMnO^4$ $\frac{N}{100}$.

precipitato, noi ricorretnmo al sistema proposto da Mohr [1] che consiste nel porre le due gocce su carta da filtro l'una accanto all'altra di modo che diffondendosi vengano ad intersecarsi, ma ancora questo mezzo ci ha condotto a risultati del tutto erronei quantunque di un ordine inverso a quelli ottenuti per le *tocche* sulla piastra di porcellana.

Abbiamo però trovato che è possibile ottenere risultati soddisfacentissimi quando per conoscere il termine della reazione si impieghi una soluzione diluita di acetato o nitrato di uranio.

Questi sali non agiscono affatto nemmeno dopo molte ore sul ferrocianuro di piombo e la colorazione propria del ferrocianuro di uranio non compare che quando il liquido contenga realmente una piccola quantità di ferrocianuro potassico. Per conoscere qual era questa quantità di prussiato giallo a fine di introdurre le correzioni relative nelle determinazioui e per comprendere tutti i casi pratici noi provammo con

1°	Acqua							
2°	„	con	$C^2H^4O^2$	4	%			
3°	„	„	„	2	„			
4°	„	„	„	1	„			
5°	„	„	KNO^3	2	„			
6°	„	„	„	1	„			
7°	„	„	„	0,5	„			
8°	„	„	$C^2H^4O^2$	4	„	+ KNO^3	2	%
9°	„	„	„	2	„	„ „	1	„
10°	„	„	„	1	„	„ „	0,5	„
11°	„	„	HNO^3	0,63	„			
12°	„	„	„	0,315	„			
13°	„	„	„	0,157	„			
14°	„	„	„	0,078	„			
15°	„	„	„	0,63	„	+ KNO^3	2	„
16°	„	„	„	0,315	„	„ „	1	„
17°	„	„	„	0,157	„	„ „	0,5	„
18°	„	„	„	0,078	„	„ „	0,25	„

Per tutti questi liquidi noi facemmo varie prove impiegandone in

[1] Titrirmethode 6ª Aufl., p. 456 e 461.

ciascuna 250 cc. Le quantità di ferrocianuro $\frac{N}{10}$ che occorrono per 100 cc. di liquido sono di cc. 0,45–0,50 per i primi dieci liquidi e di cc. 0,7–0,8 per gli altri contenenti acido nitrico libero [1]. Facendo queste ricerchè constatammo che il nitrato di uranio permette di avvertire la colorazione del ferrocianuro un poco più presto che l'acetato e forse ciò dipende dall'acetato potassico che nella reazione si forma quantunque le soluzioni uraniche fossero così diluite da essere appena colorate in giallognolo.

Noi sperimentammo questo metodo con soluzioni piombiche neutre od acidulate con acido acetico ed ancora con soluzioni contenenti acido nitrico libero giacchè, per la pratica, era interessante conoscere come si comportasse il metodo in queste condizioni.

Nelle prove in condizione neutra od acetica diluimmo la soluzione piombica con 5–10 vol. di acqua e nel secondo caso aggiungemmo dipoi una certa quantità di acido acetico; in quelle in condizione nitrica noi facemmo la diluizione con acido nitrico $\frac{N}{10}$ giacchè avevamo verificato che mentre l'acido nitrico $\frac{N}{1}$ discioglie quantità apprezzabili di $Pb^2Fe(CN)^6$, quello $\frac{N}{10}$ invece ne discioglie solo, tracce insignificanti.

Qui sotto sono registrati i risultati ottenuti impiegando 5,10 o 20 cc. di $Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{4}$; in ciascuno di questi casi furono fatte tre determinazioni. Non potendosi, con questo procedimento, avero alcun indizio sull'approssimarsi del termine della reazione, le determinazioni segnate col N. 1 furono fatte a buretta coperta e servirono come mezzi di esplorazione, le due altre a buretta scoperta a fine di prendere più esattamente il termine della reazione; in quest'ultimo caso due o tutt'al più tre tocche furono sempre sufficienti. In tutte queste prove fu tenuto conto del volume complessivo dei liquidi e la quantità di ferrocianuro impiegata fu corretta in rapporto ad esso. I numeri segnati senza asterisco si riferiscono alle prove fatte in condizione neutra, quelli con un asterisco a quelle in condizione acida, e quelli con due asterischi a quelle in condizione nitrica.

[1] Questi coefficienti di correzione sono relativi a *tocche* eseguite con gocce di liquido soluzione uranica di identica grandezza.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^4Fe(CN)^6 \frac{N_P}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^4Fe(CN)^6 \frac{N_P}{10}$
	cc.	gr.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	12,70	—	—	—
2	»	»	12,56	0,12939	100.43	+0,06
3	»	»	12,58	0,13020	100,64	+0,08
1	10	0,25875	25,44	—	—	—
2	»	»	25,15	0,26030	100,60	+0,15
3	»	»	25,10	0,25978	100,40	+0,10
1	20	0,51750	50,40	—	—	—
2	»	»	50,00	0,51750	100,00	0,00
3	»	»	50.12	0,51874	100,24	+0,12
1*	5	0,12937	12,65	—	—	—
2 *	»	»	12,51	0,12947	100,08	+0,01
3 *	»	»	12,58	0,13020	100,64	+0,08
1 *	10	0,25875	25,32	—	—	—
2 *	»	»	25.18	0,26061	100,72	+0,18
3 *	»	»	25.08	0.25957	100,32	+0,08
1 *	20	0,51750	50,25	—	—	—
2 *	»	»	50,20	0,51957	100,40	+0,20
3 *	»	»	50,05	0,51801	100,10	+0,05
1 **	5	0,12937	12,74	—	—	—
2 **	»	»	12,59	0,13030	100,72	+0,09
3 **	»	»	12,60	0,13041	100,75	+0,10
1 **	10	0,25875	25,25	—	—	—
2 **	»	»	25,20	0,26082	100,80	+0,20
3 **	»	»	25,07	0,25947	100,28	+0,07
1 **	20	0,51750	50,45	—	—	—
2 **	»	»	50,11	0,51863	100,22	+0,11
3 **	»	»	50,17	0,51925	100,34	+0,17

Come vedesi ancora per soluzioni piombiche che contengano fino a 0,63 % di acido nitrico libero si ottengono sempre risultati assai buoni. Quando però le soluzioni contenessero quantità più forti di acido nitrico, sarebbe necessario di allontanarlo con l'evaporazione o pure anche neutralizzarlo in gran parte con idrato potassico giacchè, come vedremo in seguito, il nitrato di potassio non porta alcun danno [1]. Avendo aggiunto un eccesso di alcali, si dovrebbe neutralizzare il liquido con acido nitrico e non con acido acetico perchè gii acetati di potassio e di sodio agiscono come solventi sui ferrocianuri di piombo e di uranio e, come abbiamo verificato, possono per lo meno esser causa di irregolare andamento nelle tocche e di ritardo nella comparsa della colorazione rossa.

Secondo Berzelius il ferrocianuro di piombo ha la formula $Pb^2Fe(CN)^6$ [2] ed ancorchè sia ottenuto per precipitazione con un forte eccesso di prussiato giallo, può coi lavaggi aversi facilmente scevro affatto di questo sale [3]; mentre che, secondo Gay-Lussac, ancora dopo un numero considerevole di lavaggi continua a ritenere notevoli quantità di prussiato giallo [4]. Mosander pure afferma che il precipitato di ferrocianuro piombico trascina seco il prussiato giallo e che se si impiega una sola molecola di nitrato di piombo in rapporto ad una di prussiato il precipitato ottenuto ha la composizione $Pb^2Fe(CN)^6 + K^4Fe(CN)^6$ [5].

La questione poteva risolversi trattando il $Pb(NO^3)^2$ con una quantità di $K^4Fe(CN)^6$ determinata e superiore a quella necessaria per la precipitazione del piombo e determinando il ferrocianogeno contenuto nel precipitato e quello passato nel liquido da esso separato. La esecuzione di queste ricerche ci doveva pure permettere di stabilire se oltre che col metodo alla *tocca* sopra descritto, poteva o no con sicurezza calcolarsi la quantità del piombo da quella del ferrocianogeno ad esso combinato o dall'eccesso di ferrocianuro impiegato per la precipitazione.

Precipitando col ferrocianuro potassico soluzioni di nitrato di

(1) Questo vale per quantità di KNO^3 non superiore a circa 3 gr. per 100 cc. di soluzione.

(2) Schweigger's Journ. d. Chem. u. Phys. 1820, XXX, 13.

(3) Gmelin u. Kraut - Organ. Chem. I, 375.

(4) Annales de Chim. at de Phys. 1831, XLVI, 79.

(5) Poggendorff's Aunalen 1882, XXV, 390.

piombo neutre o leggermente acetiche, come dice Jvon, noi ci trovammo di fronte ad una grande difficoltà: il precipitato si depone con estrema lentezza, i liquidi sono lattiginosi e filtrano costantemente torbidi, nè è possibile ottenerli limpidi nemmeno con filtrazioni molte volte ripetute. Abbiamo trovato però che acidulando invece fortemente i liquidi con acido acetico (circa il 10 $^0/_0$) la filtrazione è resa possibile.

Essendoci accertati che il ferrocianuro di piombo è quasi insolubile nell'acido acetico al 10 $^0/_0$, noi eseguimmo le prove nel modo seguente:

A determinate quantità di $Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{4}$ si aggiunge un eccesso di $K^4Fe(CN)^0$ $\frac{N^p}{10}$, quindi 10 cc. di acido acetico glaciale e tanta acqua da portare al volume di 100 cc. I precipitati si depongono con relativa prontezza ed i liquidi soprastanti devono essere leggermente colorati in giallo [1]. Si filtra ed i precipitati raccolti si lavano con acido acetico al 5 $^0/_0$ [2] fino a che una goccia dei liquidi di lavaggio non dia più alcuna reazione col cloruro ferrico.

Nei liquidi filtrati colorati in giallo verdognolo si aggiunsero 5-10 cc. di acido solforico diluito (1 : 2 Aq.) e si determinò in essi l'acido ferrocianidrico nel modo già detto.

[1] L'eccesso di ferrocianuro potassico non deve essere troppo forte perchè questo sale può portare in soluzione piccole quantità di ferrocianuro di piombo.

[2] Talvolta è avvenuto che i primi liquidi di lavaggio passarono leggermente torbidi, si ottennero però facilmente limpidi ripassandoli sul filtro. Filtri Munktell N. 2.

N.	$Pb(NO^3)^2\ \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$K^4Fe(CN)^6\ \frac{Np}{10}$	$KMoO^4\ \frac{N}{100}$	Eccesso di $K^4Fe(CN)^6\ \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^4Fe(CN)^6\ \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	16,00	8,50	3,40	0,13041	100,80	+0,10
2	»	»	16,50	9,20	3,68	0,13268	102,56	+0,32
3	»	»	16,70	10,00	4,00	0,13144	101,60	+0,20
4	10	0,25875	28,40	7,95	3,18	0,26102	100,88	+0,22
5	»	»	31,00	14,50	5,80	0,26086	100,80	+0,20
6	»	»	28,50	8,15	3,26	0,26123	100,95	+0,24

Nel modo già descritto per l' ossalato di piombo, i precipitati furono trasportati in palloncini graduati di 250 cc. e trattati con 5-10 cc. di acido solforico, quindi si aggiunse tant' acqua fino a portare al volume di 250 cc. Dopo conveniente agitazione si filtrarono i liquidi a traverso a filtri asciutti ed in due porzioni di 100 cc. dei liquidi filtrati fu determinato l' acido ferrocianidrico e dalla totalità di esso fu calcolata la quantità del piombo.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$KMnO^4 \frac{N}{100}$	$K^4Fe(CN)^6 \frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^4Fe(CN)^6 \frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	30,50	12,20	0,12627	97,60	—0,80
2	"	"	30,60	12,24	0,12668	98,00	—0,26
3	"	"	31,10	12,44	0,12875	99,52	—0,06
4	10	0,25875	61,85	24,74	0,25606	98,68	—0,26
5	"	"	61,50	24,60	0,25461	98,40	—0,40
6	"	"	61,53	24,61	0,25477	98,46	—0,39

Considerando i risultati di queste due serie di determinazioni colpisce subito il constatare che mentre per la determinazione del piombo da quella dell'eccesso del precipitante si ottennero costantemente risultati in più, invece per la determinazione diretta dai precipitati si ebbero risultati in meno. Questo fatto trova la sua spiegazione nella facilità con la quale l'acido ferrocianidrico si ossida al contatto coll'aria. Generalmente viene affermato che l'acido ferrocianidrico sia un acido così energico da decomporre gli acetati e perfino gli ossalati, ma verosimilmente l'acido acetico, quando ecceda un certo rapporto, è capace invece di decomporre il ferrocianuro potassico giacchè i liquidi separati dal ferrocianuro di piombo furono costantemente colorati in verdognolo. L'aumento quindi verificato nella quantità del piombo calcolata dell'eccesso del ferrocianuro potassico dovette dipendere da una perdita in ferrocianogeno dovuta all'ossidazione dell'acido ferrocianidrico posto in libertà dall'acido acetico. Allo stesso fenomeno di ossidazione deve quindi evidentemente ascriversi la perdita nel ferrocianogeno combinato al piombo giacchè decomponendo il ferrocianuro di piombo con acido solforico i liquidi filtrarono colorati in verdognolo ed il precipitato di solfato di piombo era pure in ugual modo colorato o perfino in verde bluastro.

A riparare a questo inconveniente era necessario sostituire l'acido acetico con qualche altra sostanza che fosse capace di rendere pos-

sibile la filtrazione e non suscettibile di reagire sui ferrocianuri di potassio e di piombo o di ostacolare la precipitazione di quest'ultimo.

Gli acetati di potassio e di ammonio ed il nitrato ammonico non portano alcun notevole vantaggio alla filtrazione mentre per contro portano in soluzione notevoli quantità di piombo.

I cloruri di ammonio e di calcio permettono la filtrazione, ma agiscono sul ferrocianuro piombico e nei liquidi si trovano quantità considerevoli di piombo.

Gli acetati di sodio, calcio, bario e magnesio fanno deporre prontamente il ferrocianuro di piombo, permettono una filtrazione perfetta ma hanno pur essi il difetto di disciogliere il ferrocianuro.

Il nitrato sodico permette di ottenere liquidi limpidi ed i filtrati imbruniscono appena per aggiunta di solfuro idrico. Meglio di quello sodico si presta il nitrato potassico per mezzo del quale si ottengono generalmente: acceleramento nella deposizione del precipitato e filtrazioni perfette ed i liquidi filtrati non imbruniscono affatto coll'idrogeno solforato od imbruniscono appena leggerissimamente dopo qualche tempo. Trovato perciò nel KNO^3 il corpo che faceva al nostro caso noi conducemmo le esperienze qui sotto registrate nel modo seguente :

Alla soluzione di nitrato di piombo fu aggiunta una certa quantità di soluzione di nitrato potassico satura a t. 15° [1] e quindi un eccesso di soluzione di ferrocianuro. I precipitati, colorati in bianco leggermente giallognolo, furono raccolti su filtro e quindi lavati con soluzione diluita di KNO^3 (circa al 3 %) fino a che i liquidi di lavaggio cessarono di reagire col cloruro ferrico.

Nei liquidi limpidissimi, dopo l'aggiuta di 5-10 cc. di acido solforico diluito, fu determinato l'eccesso di $K^4Fe(CN)^6$.

[1] La soluzione di KNO^3 satura a t. 15° (20 % circa) discioglie considerevoli quantità di $Pb^2Fe^2(CN)^6$. Una soluzione al 5 % ne discioglie quantità tuttora sensibili mentre che una soluzione al 3 % non ne discioglie che tracce. I liquidi nei quali fu compiuta la precipitazione del piombo non devono dunque contenere più del 3 % di KNO^3 (12 cc. di soluzione satura a t. 15°).

N.	$Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{4}$ cc.	Piombo impiegato gr.	$K^4Fe(CN)^6 \frac{Np}{10}$ cc.	$KMnO^4$ $\frac{N}{100}$ cc.	Eccesso di $K^4Fe(CN)^6 \frac{Np}{10}$ cc.	Piombo trovato gr.	Piombo trovato %	Errore espresso in $K^4Fe(CN)^6 \frac{Np}{10}$ cc.
1	5	0,12937	15,36	7,45	2,98	0,12813	99,04	—0,12
2	"	"	16,20	9,75	3,90	0,12730	98,40	—0,20
3	"	"	17,25	11,80	4,72	0,12968	100,24	+0,03
4	10	0,25875	32,40	19,00	7,60	0,25[illegible]68	99,20	—0,20
5	"	"	31,50	16,60	6,64	0,25730	99,44	—0,14
6	"	"	30,40	13,25	5,30	0,25978	100,40	+0,10
7	"	"	29,65	11,60	4,64	0,25883	99,80	—0,04
8	20	0,51750	54,72	11,50	4,60	0,51870	100,24	+0,12
9	"	"	54,67	12,20	4,86	0,51532	99,53	—0,21
10	"	"	55,00	12,40	4,96	0,51698	99,90	—0,05
11	"	"	53,75	9,10	3,64	0,51866	100,22	+0,11

Per evitare l' ossidazione dell' acido ferrocianidrico proveniente dal ferrocianuro di piombo i precipitati furono, nel modo già indicato, trasportati in matraccio, trattati con 5-10 cc. di acido solforico e con tant'acqua da fare il volume di 200 a 300 cc. a seconda della quantità dell' acido ferrocianidrico ed infine fu deter-

minata direttamente la totalità di quest' ultimo col permanganato $\frac{N}{100}$.

A scopo di rendere sicuramente completa la trasformazione del ferrocianuro piombico in solfato, devesi, specialmente sul finire della titolazione, agitare fortemente per suddividere i grumi di ferrocianuro e portare in soluzione il relativo acido ferrocianidrico. In questo modo furono eseguite le determinazioni dei precipitati N. 1, 2, 3 ed anche 4 e 5. Però quando la quantità di ferrocianuro di piombo da titolarsi eccede un certo limite, come p. es. nei casi dei N. 8-11 dovrebbesi necessariamente impiegare una quantità assai forte di permanganato e riempire quindi per varie volte le burette. Si può allora fare la determinazione sopra una parte aliquota del precipitato anzichè sulla totalità. Per conseguire questo intento si trasportano i precipitati in palloncini di 250 cc., e quindi si aggiunge ad essi tanta soluzione di idratò potassico puro (5 %) fino a che i precipitati si siano disciolti; si aggiunge dipoi tanta acqua fino a portare a segno. Dopo avere convenientemente agitato si prelevano due porzioni di 100 cc. ed in esse si determina l'acido ferrocianidrico dopo avere acidulato con acido solforico. In questo modo furono eseguite le determinazioni nei precipitati N. 6-11.

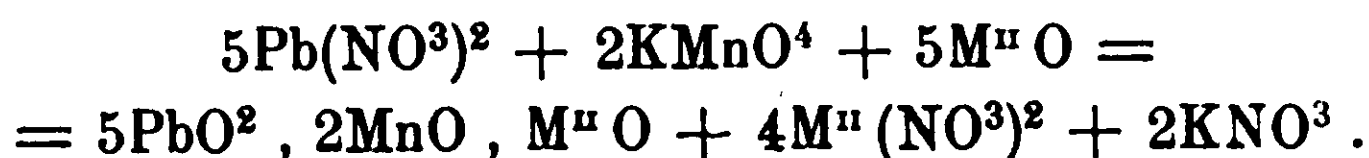
N.	$Pb(NO^3)^2$ $\frac{N}{4}$	Piombo impiegato	$KMnO^4$ $\frac{N}{100}$	$K^4Fe(CN)^6$ $\frac{Np}{10}$	Piombo trovato		Errore espresso in $K^4Fe(CN)^6$ $\frac{Np}{10}$
	cc.	gr.	cc.	cc.	gr.	%	cc.
1	5	0,12937	31,00	12,40	0,12874	99,21	—0,10
2	„	„	30,85	12,34	0,12771	98,72	—0,16
3	„	„	31,35	12,53	0,12968	100,23	+0,03
4	10	0,25875	62,24	24,90	0,25760	99,60	—0,10
5	„	„	62,50	25,00	0,25875	100,00	0,00
6	„	„	62,25	24,90	0,25760	99,60	—0,10
7	„	„	62,75	25,10	0,25978	100,40	+0,10
8	20	0,51750	125,50	50,20	0,51957	100,40	+0,20
9	„	„	124,65	49,86	0,51605	99,79	—0,14
10	„	„	125,00	50,00	0,51750	100,00	0,00
11	„	„	125,37	50,15	0,51905	100,30	+0,15

I risultati ottenuti provano che il ferrocianuro di piombo (astrazione fatta dell'acqua) ha realmente la composizione espressa dalla formula $Pb^2Fe(CN)^6$, che esso può facilmente, con lavaggi con soluzione di acido acetico o di nitrato potassico, ottenersi del tutto privo di ferrocianuro potassico e che, in fine, è possibile approfittare della sua formazione per un metodo assai pratico e sicuro per la determinazione volumetrica del piombo.

Titolazione per mezzo del permanganato potassico in condizione alcalina.

Come è noto, mentre il perossido di piombo in condizione acida per acido nitrico converte l'ossido manganoso in acido permanganico, l'acido permanganico invece precipita il piombo dalle sue soluzioni alcaline sotto forma di una polvere bruna amorfa che,

secondo Reynoso [1], non sarebbe altro che perossido di piombo. Secondo Haswell però, che pensò di approfittare di questa reazione per la determinazione volumetrica del piombo [2], il precipitato bruno avrebbe una composizione espressa dalla formula $5PbO^2 . 2MnO , M^{II}O$ e si formerebbe secondo questa equazione:

$$5Pb(NO^3)^2 + 2KMnO^4 + 5M^{II}O =$$
$$= 5PbO^2 , 2MnO , M^{II}O + 4M^{II}(NO^3)^2 + 2KNO^3 .$$

Per l' applicazione di questa reazione alla determinazione del piombo Haswell tratta la soluzione di nitrato di piombo convenientemente diluita (circa gr. 0,01 di piombo per 1 cc.) con qualche goccia di idrato potassico puro diluito, riscalda moderatamente ed aggiunge permanganato finchè esso continui a produrre precipitato e che il liquido, continuando ad avere reazione leggermente alcalina, abbia acquistata una leggera colorazione rosso-rosa permanente.

Egli però dichiara più conveniente sostituire l' ossido di zinco all' idrato potassico, giacchè la reazione in questo caso si compie più prontamente. Alla soluzione neutra o debolmente acida di nitrato di piombo aggiunge una certa quantità di ossido di zinco stemperato nell'acqua e quindi, a freddo ed agitando, versa soluzione titolata di permanganato fino a che il liquido soprastante al precipitato formatosi sia colorato debolmente in rosso-rosa. A questo punto riscaldando, il liquido si decolora, mentre che contemporaneamente precipitano le ultime tracce di piombo. La reazione è terminata quando, dopo una aggiunta di 1 o 2 gocce di permanganato, la debole colorazione rosso-rosa che il liquido ha acquistato non diminuisce più in intensità nemmeno per l'ebollizione di un minuto.

L' impiego dell' ossido di zinco fu da lui provato con soluzioni assai concentrate di nitrato piombico contenenti cioè gr. 9,5641 e 2,078 di sale per 100 cc. Gli errori commessi furono in 11 determinazioni quasi costantemente in meno fino al 2 %; in un caso solo egli ottenne un errore in più.

(1) Compt. Rend. 1851, XXXII, 544.
(2) Dingler's Polytechnischos Journ. 1881, CCXXXXI, 393.

In soluzioni più diluite di nitrato di piombo (p. es. gr. 0,0013 di piombo per 1 cc.) la precipitazione per mezzo del permanganato è, coll'impiego dell'ossido di zinco, meno completa, ma lo diviene per l'aggiunta di una piccola quantità di idrato potassico qual' è quella che può rimanere aderente ad una bacchetta di vetro bagnata in una soluzione diluita di potassa caustica.

Nel Repertorium der analytischen Chemie di Schalweit [1] trovasi riassunto dalla Oesterreische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen, un lavoro di Jüptner relativo alla determinazione del piombo col metodo di Haswell. In questo riassunto non si trova niente di nuovo nè di importante eccettuata questa notizia: " Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser neuen Methoden führt Verfasser eine grössere Zahl von Bestimmungen an, welche sehr beriedigende Resultate ergeben ". In mancanza della memoria originale noi non sappiamo quali siano questi risultati nè se essi siano stati da Jüptner ottenuti nel modo descritto da Haswell o se pure abbia egli apportato al metodo una qualche utile modificazione.

Nelle poche prove a cui Haswell ha sottoposto il suo metodo egli fece uso di soluzione di permanganato 1 cc. della quale corrispondeva a gr. 0,01579 di $Pb(NO^3)^2$. Fra i dati da lui riferiti sono sopra tutto degni di nota quelli relativi a due determinazioni in una delle quali egli impiegò 1 sol cc. di soluzione piombica e nell'altra 5 cc. della stessa soluzione diluita al decimo per cui occorsero rispettivamente cc. 1,3 e 0,7 di permanganato. Noi ripetemmo queste prove ma, a causa della grande quantità dei precipitati prodottisi, esse andarono spesso completamente fallite quantunque, per distinguere con minore difficoltà il coloramento dei liquidi, le reazioni fossero state fatte in tubi da saggio.

Per evitare il pericolo di commettere troppo forti errori nella misurazione dei liquidi e per rendere più facilmente avvertibile il fine della reazione, noi volemmo provare il metodo facendo agire il $KMnO^4 \frac{N}{10}$ su soluzione $\frac{N}{4}$ di $Pb(NO^3)^2$ non diluita o che diluimmo in vario modo con acqua fino a raggiungere talvolta la diluizione del decimo.

Quando come alcalizzante fu adoprato l'idrato potassico si versò

(1) 1882, II, 72.

il permanganato nel liquido riscaldato e ritenemmo completa la reazione quando il liquido soprastante al precipitato rimase colorato dopo un minuto di ebollizione.

Quando fu impiegato come alcalizzante l' ossido di zinco stemperato nell' acqua il permanganato fu versato nel liquido freddo finchè continuò a decolorarsi, quindi fu riscaldato e si continuo ad aggiungere permanganato finchè il liquido perdurò colorato ancora dopo un minuto di ebollizione. Se le prove si fecero con soluzione piombica non o poco diluita, la separazione del precipitato avvenne prontamente e perfettamente; se invece la soluzione piombica fu molto diluita, il precipitato si depose con estrema lentezza, e se (come prescrive Haswell) si aggiunse una piccola quantità di idrato potassico i liquidi divennero lattiginosi e la separazione del precipitato si rese ancor più difficile.

Per queste prove si ottennero sempre risultati niente affatto soddisfacenti. Nel caso di avere adoprato la potassa (N. 25 determinazioni) gli errori furono costantemente in meno, mentre che impiegando l'ossido di zinco (N. 40 determinazioni) gli errori furono quasi costantemente in più.

Dal come è descritto il metodo dall' autore sembrerebbe che la reazione, coll'impiego dell'ossido di zinco, avvenisse a freddo e che il riscaldamento fosse solo necessario per precipitare le ultime tracce di piombo e rendere completa la separazione del precipitato. Noi abbiamo trovato che la riduzione del permanganato si arresta a freddo ad un punto che è ben lontano dal termine della reazione, secondo l'equazione di Haswell. A partire da questo punto, avanti di giungere ad ottenere a caldo una colorazione persistente, ci occorse sempre di aggiungere ancora una quantità di permanganato uguale a circa $^1/_3$, $^1/_2$ oppure anche alla totalità di quella già precedentemente impiegata. A ciò devesi aggiungere che una quantità maggiore o minore di ossido di zinco non è affatto indifferente e che da essa pare derivino modificazioni nell'andamento della reazione, poichè, giunti all'ottenimento di una colorazione persistente a caldo, essa spesse volte scompare per ulteriori aggiunte di ossido di zinco, ancorchè quest'ossido sia stato aggiunto fino da principio in quantità sicuramente uguale o superiore a quella indicata dalla equazione di Haswell, e che l'ossido di zinco adoprato non riducesse affatto da solo il permanganato.

Questi fatti oltre a rendere incerti sulla giustezza della equazione portano all' inconveniente di non permetter affatto alcun indizio sull' approssimarsi del termine della reazione e di rendere il procedimento lungo e noioso.

Per provare se con alcalizzanti diversi dalla potassa e dall'ossido di zinco si potevano ottenere risultati migliori, noi sperimentammo con la barite, la calce e la magnesia. Per l'aggiunta di questi ossidi, in special modo colla magnesia, la separazione dei precipitati avvenne bene e prontamente ancora in liquidi diluiti ed in questo essi presenterebbero un vantaggio sull' ossido di zinco, ma però ancora col loro impiego perdurano gli altri difetti riscontrati colle prove all'ossido di zinco, relativi cioè alla quantità di permanganato che è necessario aggiungere durante il periodo del riscaldamento ed alla scomparsa della colorazione per l'aggiunta di ulteriori quantità di ossido.

Con ciascuno dei tre ossidi noi facemmo un numero assai grande di determinazioni ma, specialmente per quelli di bario e di calcio, i risultati non furono migliori di quelli ottenuti coll'ossido di zinco anzi in questi due casi furono, può dirsi, peggiori perchè ora in più ora in meno.

Coll'impiego dell' ossido di magnesio noi conseguimmo risultati un poco più soddisfacenti, e quelli che qui sotto riportiamo, pei quali la soluzione piombica fu diluita con 8-9 volumi di acqua, sono i migliori fra tutti quelli da noi ottenuti con questo metodo.

N.	$Pb(NO^3)^2 \frac{N}{4}$ cc.	Piombo impiegato gr.	$KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.	Piombo trovato gr.	Piombo trovato °/₀	Errore espresso in $KMnO^4 \frac{N}{10}$ cc.
1	5	0,12937	12,45	0,1289	99,60	−0,05
2	"	"	12,25	0,1268	98,00	—0,25
3	"	"	12,03	0,1245	96,20	—0,47
4	"	"	12,80	0,1325	102,40	+0,30
5	"	"	11,90	0,1231	95,10	—0,60
6	"	"	12,45	0,1289	99,60	—0,05
7	"	"	12,03	0,1245	96,20	—0,47
8	"	"	12,35	0,1278	98,80	—0,15
9	"	"	12,45	0,1289	99,60	—0,05

Abbiamo riferito questi dati soltanto per mostrare che forse evvi una condizione nella quale la reazione assume nel suo andamento una regolarità relativa, ma qual sia questa condizione noi non sappiamo perchè, incoraggiati da questi risultati, avendo ripetuto in seguito le prove coll'ossido di magnesio, nella speranza di poter con esso trovar la via che conducesse a soddisfacenti determinazioni, noi ottenemmo spessissimo risultati molto peggiori di quelli sopra riferiti e ciò naturalmente è dovuto da che noi non ritrovammo più precisamente le condizioni primitive. A questo si aggiunga che i risultati sopra notati furono ottenuti impiegando soluzioni assai diluite mentre che generalmente ed in precedenza ed in seguito i risultati meno spregevoli furono conseguiti agendo col permanganato su soluzione piombica non o poco diluita.

Da tutto ciò risulta che la reazione fra il permanganato potassico e l'ossido di piombo non sempre procede secondo l'equazione data da Haswell e che a modificare il suo andamento sembra che influiscano diversi fattori fra cui principalissimi il grado di diluizione e la quantità degli alcalizzanti.

Una reazione che presenta tali difetti ed in tanta misura non

può essere applicata ad un procedimento analitico. Lo studio accurato di questa reazione non sarebbe privo di interesse teorico e potrebbe forse portare a trovar modo di far assumere ad essa un andamento costante. Noi abbiamo dovuto per ora limitarci a studiare la sua applicazione alla analisi col metodo descritto da Haswell e dovendo su di esso pronunziare un giudizio, siamo costretti a dichiarare che il metodo, nella forma datagli dall'autore, è, secondo il nostro avviso, decisamente da sconsigliarsi per la determinazione volumetrica del piombo.

Non ritorneremo a parlare dei metodi di Domonte, Casamajor, Schwarz (1863), Diehl ed Haswell in merito ai quali ci siamo sufficientemente pronunziati.

Fra gli altri metodi da noi studiati, solo quello di Mohr (1873) fu lasciato nella forma datagli dall'autore; ai rimanenti (Hempel, Pellet, Roux, Graeger, Jvon) noi dovemmo apportare correzioni o modificazioni essenziali.

Rappresentando in cc. di soluzione $\frac{N^p}{10}$ ed in mgr. di piombo gli errori di cui questi metodi sono suscettibili, desumendoli dalla media di quelli da noi commessi per ciascuna serie di determinazioni, il valore di essi può essere così riassunto.

		Soluzione $\frac{N^p}{10}$ cc.	Piombo mgr.
1) Precipitazione con $H^2C^2O^4$ in soluzioni di $Pb(NO^3)^2$ e determinazione dell'eccesso del reattivo, in aliquote dal liquido filtrato, per mezzo del $KMnO^4$ (pag. 333-336)	±	1,60	16,560
2) Precipitazione con $H^2C^2O^4$ in soluzioni non troppo diluite di $Pb(NO^3)^2$, lavaggio del precipitato con la minor quantità possibile di acqua, trattamento dal precipitato con H^2SO^4 e determinazione dell'$H^2C^2O^4$ in parti aliquote del liquido filtrato come in 1) (pag. 343)	—	0,56	5,796
3) Precipitazione con $H^2C^2O^4$ come in 2), aggiunta di alcool, lavaggio del precipitato con alcool diluito, trattamento del precipitato con H^2SO^4 e determinazione come in 2) (pag. 34[illegible])	—	0,30	3,105

		Soluziouo $\frac{Np}{10}$ cc.	Piombo mgr.
4) Precipitazione con $K^2Cr^2O^7$ e determinazione dell'eccesso di esso, in parti aliquote del liquido filtrato, per mezzo dell'$FeSO^4$ e del $KMnO^4$ (pag. 358)	—	0,37	3,829
5) Precipitazione con $K^2Cr^2O^7$ in soluzione piombica non troppo diluita, e determinazione dell'eccesso di $H^2Cr^2O^4$ nella totalità del liquido filtrato come in 4) (pag. 360)	—	0,21	2,173
6) Trattamento con H^2SO^4 del precipitato ottenuto in 5) e determinazione dell'H^2CrO^4 in parti aliquote del liquido filtrato come in 4) (pag. 364)	—	0,91	9,418
7) Precipitazione con $K^2Cr^2O^7$ in soluzioni piombiche contenenti $NaH^3C^2O^2$ e determinazione dell'eccesso di H^2CrO^4 con $FeSO^4$ e per *tocca* con soluzione acida di ferricianuro potassico (pag. 369) . .	—	0,26	2,691
8) Precipitaziono con $K^2Cr^2O^7$ in soluzione neutra di $Pb(NO^3)^2$ e determinazione dell'eccesso di H^2CrO^4 con $FeSO^4$ e per *tocca* con soluzione neutra di ferricianuro potassico tenendo conto della quantità di $FeSO^4$ necessario alla comparsa della colorazione bleu (pag. 371-374) . . , ...	—	0,10	1,035
9) Precipitazione con $K^2Cr^2O^7$ e determinazione jodometriea dell'eccesso di H^2CrO^4 (pag. 378) . .	—	0,17	1,757
10) Precipitazione con $K^2Cr^2O^7$, soluzione del $PbCrO^4$ in KOH e determinazione jodometrica dell'H^2CrO^4 in parti aliquote della soluzione ottenuta (pag. 380)	—	0,16	1,656
11) Titolazione con $K^4Fe(CN)^6$ e per *tocca* con UrO, NO^3 tenendo conto della quantità di reattivo necossario per la comparsa della colorazione rossa (pag. 386)	±	0,10	1,035
12) Precipitazione con $K^4Fe(CN)^6$ in soluzione piombica fortemente acetica, lavaggio del precipitato con $H^4C^2O^2$ diluito e determinazione dell'eccesso di $H^4Fe(CN)^6$ per mezzo del $KMnO^4$ (pag. 389)	±	0,21	2,173
18) Trattamento con H^2SO^4 del precipitato ottenuto in 12) o 14) e determinazione dell'$H^4Fe(CN)^6$ in parti aliquote del liquido filtrato come in 12) (pag. 390)	—	0,33	3,415

		Soluzione $\frac{Np}{10}$ cc.	Piombo mgr.
14) Precipitazione con $K^4Fe(CN)^6$ in soluzioni piombiche contenenti KNO^3, lavaggio del precipitato con soluzione di KNO^3, e determinazione dell'eccesso di $H^4Fe(CN)^6$ come in 12) (pag. 392) .	$\pm$	0,12	1,242
15) Soluzione in KOH del precipitato ottenuto in 12) o 14) e determinazione dell'$H^4Fe(CN)^6$ in parti aliquote della soluzione come in 12) (pag. 394) .	$\mp$	0,09	0,931

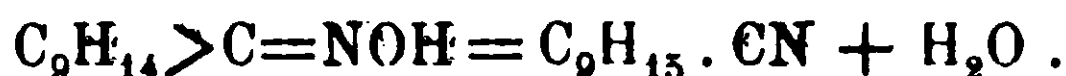
Questi metodi furono per ora da noi studiati in rapporto al loro comportamento con soluzioni di puro nitrato di piombo: studieremo in seguito se ed in quali condizioni possano essi applicarsi alla determinazione del piombo in presenza di altri metalli più specialmente in riguardo alla analisi dei minerali del piombo e delle sue leghe, giacchè, nonostante la rispettosa nostra deferenza per Remigio Fresenius, noi non dividiamo le idee da lui espresse parlando, nel suo classico trattato, delle determinazioni volumetriche del piombo; siamo invece convinti che sia in generale molto utile nella pratica analitica l'applicazione di metodi volumetrici, specialmente se essi siano tali da fornire risultati così attendibili come quelli dei metodi ponderali; e che ancor quando (come spesso avviene pel piombo) devesi in prima compiere la separazione del metallo, valga sempre bene la pena, per ragione di tempo, di sostituire alle calcinazioni, alle pesate ed alle lunghe e minuziose operazioni che le precedono, una semplice determinazione volumetrica.

Roma. Laboratorio Chimico Municipale Dicembre 1895.

Sul mononitrile dell'acido canforico e le trasposizioni atomiche dell'isonitrosocanfora;

di G. ODDO e G. LEONARDI.

È noto che la canferossima per l'azione del cloruro di acetile si trasforma in nitrile dell'acido caofolenico, perdendo una molecola di acqua

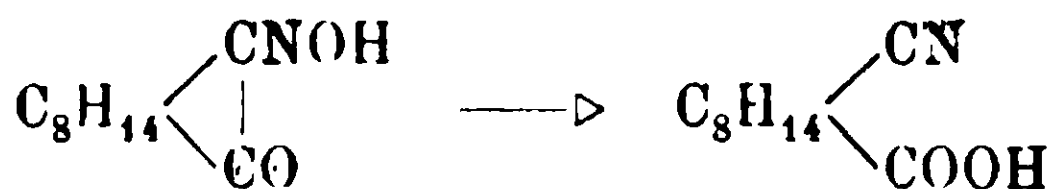
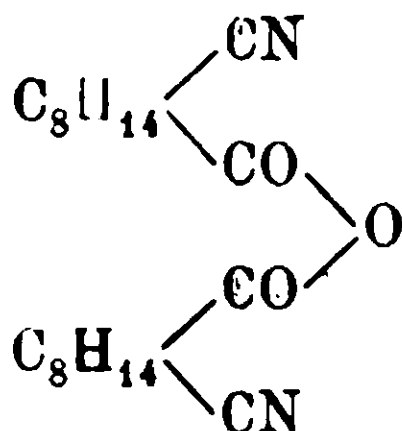
$$C_9H_{14}{>}C{=}NOH = C_9H_{15}.CN + H_2O\ .$$

Quantunque sia una chetossima si comporta quindi come un'aldossima, perchè concorre in questa reazione l'apertura di uno dei due nuclei della molecola della canfora.

Nel 1893 uno di noi [1], ricercando se anche l'isonitrosocanfora si comportava analogamente, riusciva ad ottenere una sostanza che non era nè l'acetilderivato, nè un nitrile, e addizionando acqua si trasformava in un'altra che possedeva il punto di fusione vicino a quello dell'isonitrosocanfora, ma ne differiva per alcuni caratteri chimici. Per pigliar data si fu costretti allora a comunicare lo studio incompleto, perchè contemporaneamente Angeli [2] pubblicava che l'isonitrosocanfora per l'azione dell'acido solforico si trasforma in canferimide.

Lo studio ulteriore di queste sostanze ha confermato le nostre previsioni e mostreremo in questo lavoro che per l'azione di molti agenti l'isonitrosocanfora si trasforma nel mononitrile dell'acido canforico:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CNOH \\ \ \vert \\ CO \end{cases} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$$

o nell'anidride:

$$\begin{matrix} C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ CO \end{cases} \\ \qquad\qquad >O \\ C_8H_{14}\begin{cases} CO \\ CN \end{cases} \end{matrix}$$

[1] Oddo, Gazz. chim. ital. XXIII, I, 300.

[2] Gazz. chim. ital. XXIII, II, 140.

Abbiamo osservato tali trasposizioni nei seguenti casi:

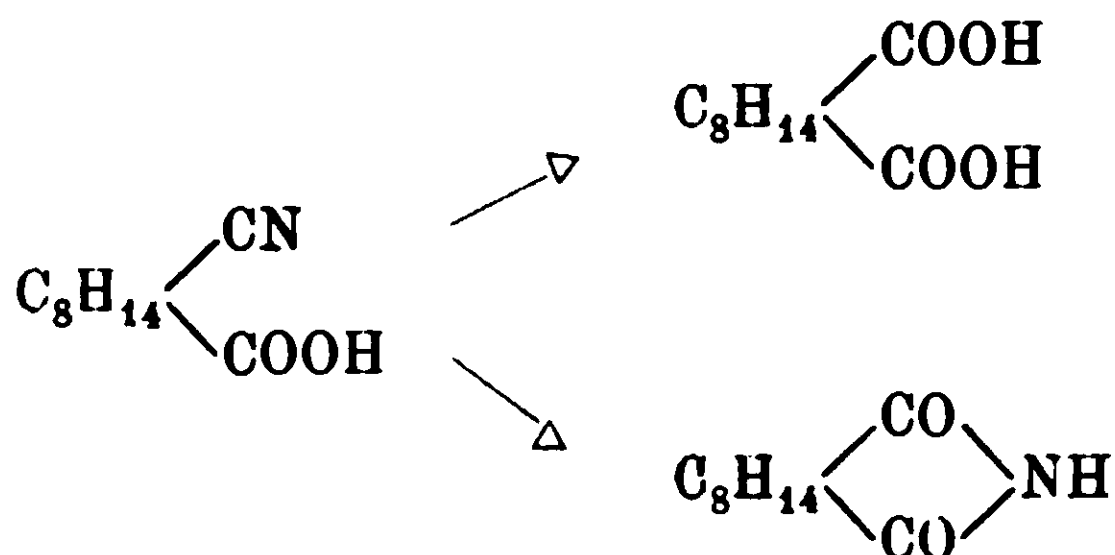
1° Per l'azione del pentacloruro o del tricloruro di fosforo e successivamente dell'acqua.

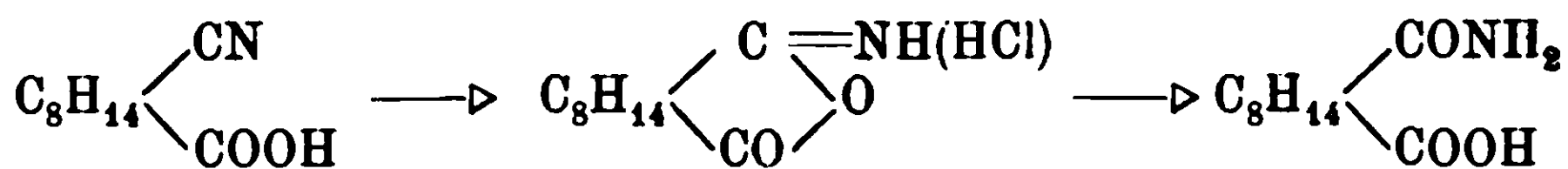
2° Per l'azione dell'anidride acetica sulla soluzione acquosa del composto sodico dell'isonitrosocanfora: in questo caso si forma prima l'anidride che col riposo, se la temperatura dell'atmosfera è alquanto elevata, addiziona acqua e dà il mononitrile.

3° Per l'azione del cloruro di acetile: si ottengono simultaneamente il mononitrile e l'anidride.

La costituzione di questi due corpi riesce dimostrata per questi fatti:

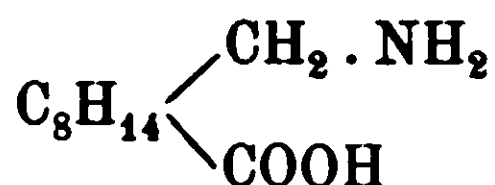
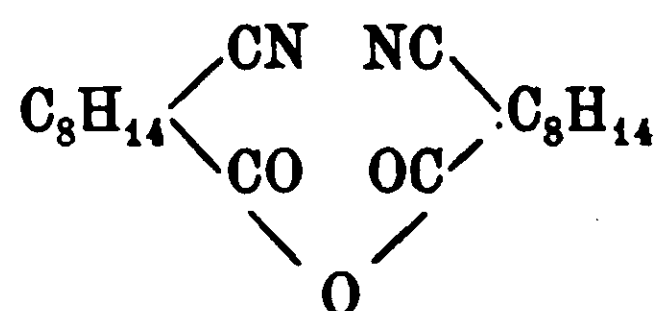
Il mononitrile è un acido monobasico, che dà sali ed eteri; contiene il gruppo —CN perchè per l'azione della soluzione acquosa concentrata di acido cloridrico si trasforma in acido canforico e canferimide:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CN\\COOH\end{cases} \nearrow C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} \qquad \searrow C_8H_{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH$$

Per l'azione dell'acido cloridrico secco in soluzione eterea e successivamente dèll'acqua si trasforma in acido canferamico, con la formazione di un prodotto intermedio, la cui formola di costituzione viene discussa in seguito:

$$C_8H_{14}\begin{cases}CN\\COOH\end{cases} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases}C=NH(HCl)\\CO\end{cases}\!\!>O \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$$

Con sodio ed alcool si riduce nell'aminoacido corrispondente, al quale si deve attribuire il nome di acido aminocanfolico

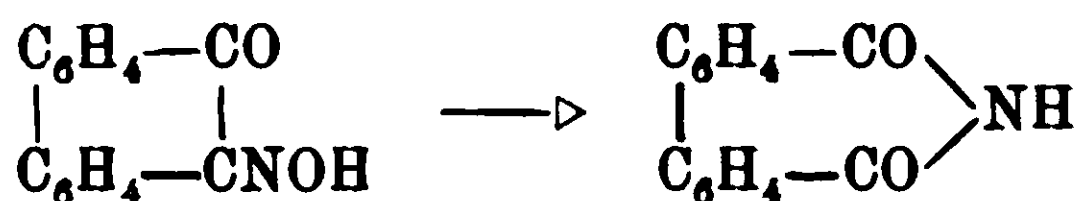
$$C_8H_{14}\begin{cases}CH_2 . NH_2\\COOH\end{cases}$$

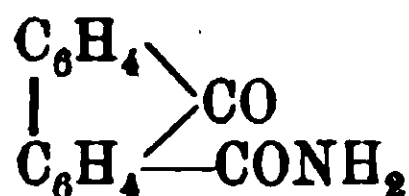
Fornisce l'anidride

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CN & NC\diagdown \\ \diagdown CO & OC\diagup \end{matrix}C_8H_{14}$$
$$\diagdown O \diagup$$

per azione dei disidratanti, la quale è identica a quella che si ottiene dall'azione del cloruro di acetile o dell'anidride acetica sull'isonitrosocanfora.

Alla sua volta l'anidride, addizionando acqua, ridà il mononitrile.

Le poche osservazioni che sono state pubblicate finora sulle trasposizioni che avvengono negli isonitrosoacetoni ciclici non ci permettono di formulare delle conclusioni d'indole generale. Il lavoro più esteso è quello di Beckmann e Wegerhoff ([1]) sulla fenantrenchinonossima. Essi dimostrarono che per l'azione di un miscuglio di acido acetico e di anidride acetica saturo di acido cloridrico si trasforma in difenimide

$$\begin{matrix} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CNOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4-CO\diagdown \\ | \quad\quad\quad NH \\ C_6H_4-CO\diagup \end{matrix}$$

Per l'azione dell'acido solforico concentrato a 100^0 si trasforma pure in difenimide e questa successivamente nell'amide dell'acido o-difenilenketoncarbonico

$$\begin{matrix} C_6H_4\diagdown \\ | \quad\quad CO \\ C_6H_4\diagup-CONH_2 \end{matrix}$$

Con pentacloruro di fosforo avviene una reazione molto complessa con scarso rendimento di prodotti.

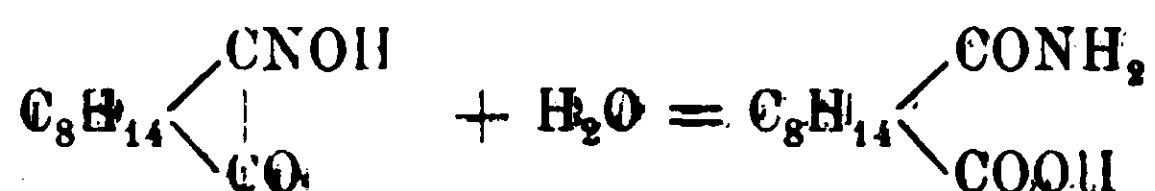
Il cloruro di acetile e l'anidride acetica pare che non provochino trasposizioni.

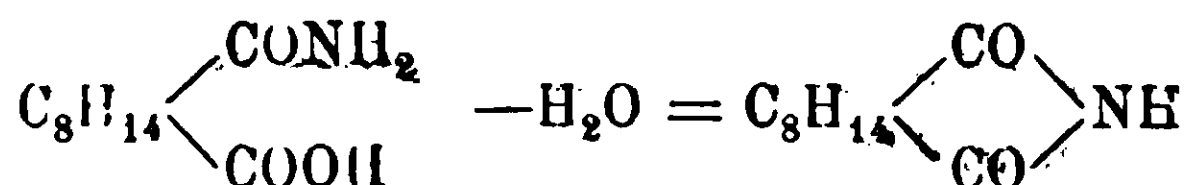
Successivamente poi per l'isonitrosocanfora da Angeli è stata osservata la trasformazione in canferimide per l'azione dell'H_2SO_4, che abbiamo sopra rammentato, e da Claisen e Manasse la tra-

([1]) Ann. d. Ch. 252, 1.

sformazione in acido canferamico, acido canforico e canferimide per l'azione della soluzione concentrata e bollente di acido cloridrico.

Intorno all'azione di questi due acidi sull'isonitrosocanfora noi abbiamo constatato che il processo d'azione è identico. Difatti se invece di impiegare acido solforico concentrato, come ha fatto Angeli. si adopera acido solforico diluito con metà in peso di acqua l'isonitrosocanfora a circa 61° si trasforma quantitativamente in acido canferamico .

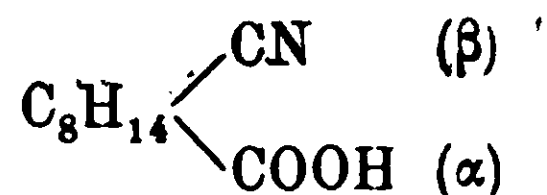
$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CNOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix}\right.$$

Se successivamente si fa agire sull'acido canferamico l'acido solforico ordinario a bagno maria si ottiene canferimide :

$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix}\right. - H_2O = C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right>NH$$

Similmente per l'azione dell'H_2SO_4 sul mononitrile dell'acido canforico si ottiene canferimide.

Considerando ora il fatto che bastano i mezzi più blandi che si possano immaginare, come quello dell'azione dell'anidride acetica sulla soluzione del composto sodico, affinchè dall'isonitrosocanfora si passi al mononitrile dell'acido canforico, si deve ammettare che nel nucleo al quale appartiene il gruppo —CO—CNOH— debba esistere una certa tendenza ad aprirsi e perciò una certa tensione tra gli atomi che lo costituiscono. Questo fatto troverebbe una sufficiente spiegazione ammettendo che quel nucleo sia essametilenico, nel quale si avrebbe, secondo Baeyer [1] una tensione corrispondente all'angolo di deviazione delle valenze di $-5°,16'$, e sarebbe invece più difficile a spiegarsi per un nucleo pentametilenico, che si riscontra nella formola proposta da Bredt, perchè in esso la deviazione delle valenze è quasi nulla ($+0°,44'$).

[1] Ber. **18**, 2278 e **23**, 1275.

β-*Mononitrile dell' acido canforico* (1)

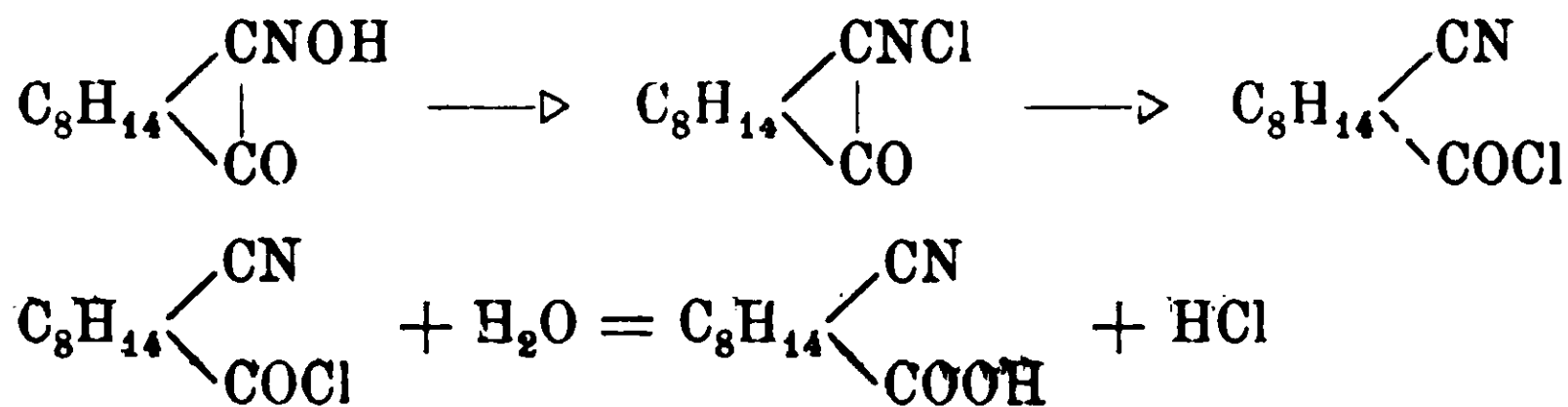
$$C_8H_{14}\begin{cases} CN & (\beta) \\ COOH & (\alpha) \end{cases}$$

Metodi di preparazione:

1° *Per l'azione del $PhCl_5$ sull' isonitrosocanfora.* — In un pallone che si possa chiudere con valvola ad H_2SO_4 si versano gr. 3 di $PhCl_5$ e un po' di ligroina che bolle sino a 60°, poscia a poco a poco gr. 3 d'isonitrosocanfora anidra; si agita e di tanto in tanto si raffredda esternamente con acqua. La reazione incomincia subito con sviluppo di acido cloridrico e di calore: quando tutta l'isonitrosocanfora si è versata, il $PhCl_5$ si è tutto consumato. Scacciata la ligroina per distillazione a bagno maria, il residuo oleoso abbandonato a sè per lungo tempo in un disseccatore a potassa cristallizza soltanto in parte e molto lentamente. Trattato a poco a poco con acqua per evitare un forte riscaldamento dà un precipitato bianco. Per purificarlo si lava con acqua, si scioglie in Na_2CO_3, si riprecipita con acido cloridrico e si cristallizza per 2-3 volte dall'acqua bollente. Fonde a 150-151° e non si colora sciogliendolo negli alcali. Daremo in seguito assieme i risultati delle analisi di tutti i campioni di provenienza diversa e dei caratteri fisici e chimici.

2° *Per l'azione del $PhCl_3$ sull'isonitrosocanfora.*—Si opera come nel caso precedente, soltanto per gr. 3 d' isonitrosocanfora s' impiegano gr. 5 di $PhCl_3$. La reazione avviene più lentamente. Il prodotto puro fonde ugualmente a 150-151° e non si colora con gli alcali.

In tutti e due i casi la trasformazione si può rappresentare nel modo seguente:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CNOH \\ | \\ CO \end{cases} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases} CNCl \\ | \\ CO \end{cases} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ COCl \end{cases}$$

$$C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ COCl \end{cases} + H_2O = C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ COOH \end{cases} + HCl$$

(1) Per evitare confusione premettiamo che noi seguendo Claisen e Manasse (Ann. d.

Per l'azione del $PhCl_5$ sul mononitrile dell'acido canforico in soluzione nella ligroina si ottiene infatti un prodotto oleoso, che cristallizza, ma molto lentamente, e trattato con acqua ridà la sostanza primitiva.

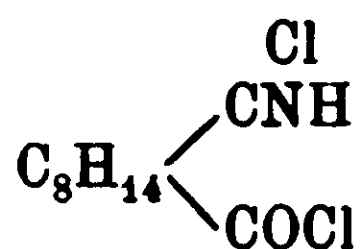
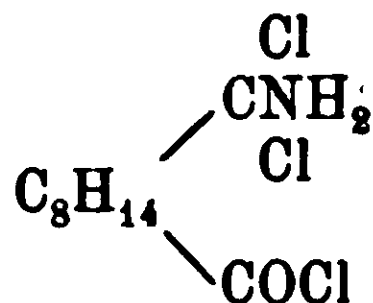
Se s'impiegano quantità maggiori di prodotti e durante la reazione si evita la sfuggita dell' acido cloridrico che si forma, raffreddando molto con acqua, questo si addiziona al cloruro acido

$$C_8H_{14}\begin{cases} CN \\ COCl \end{cases}$$

che si è formato nella prima fase della reazione, trasformandolo molto probabilmente in un miscuglio di cloroimide

$$C_8H_{14}\begin{cases} CNH \\ Cl \\ COCl \end{cases}$$

e cloroamide

$$C_8H_{14}\begin{cases} Cl \\ CNH_2 \\ Cl \\ COCl \end{cases}$$

che trattato con acqua fornisce esclusivamente acido cauferamico.

3° *Per l'azione dell'anidride acetica.*—Alla soluzione di gr. 4,5 d' isonitrosocanfora e gr. 1 di soda in poca acqua si aggiungono gr. 4,5 di anidride acetica e si agita finchè sparisce l' odore di quest'ultima. Se si estrae subito con etere l'olio che precipita, si ottiene l'anidride del mononitrile dell'acido canforico; se viceversa si lascia in riposo per circa 24 ore in ambiente caldo o meglio si scalda alla stufa ad acqua per 3 o 4 ore si ottiene col raffreddamento una massa solida, bianca, cristallina che per purificarla si scioglie in soluzione di carbonato sodico, si riprecipita con acido solforico diluito, si lava e si cristallizza per 2-3 volte dall'acqua.

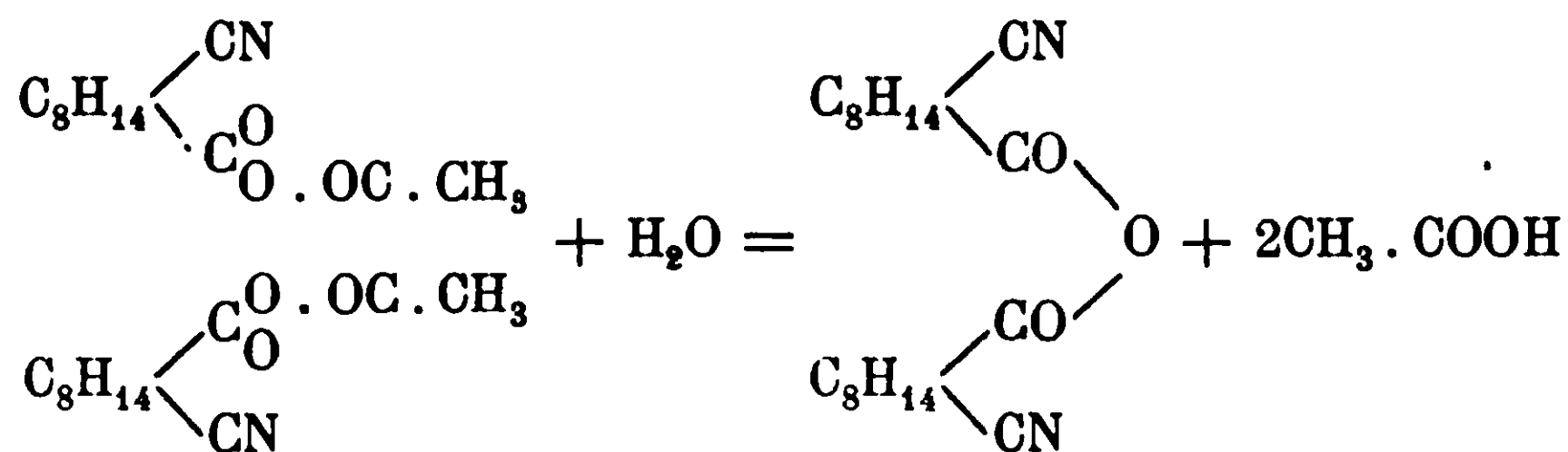
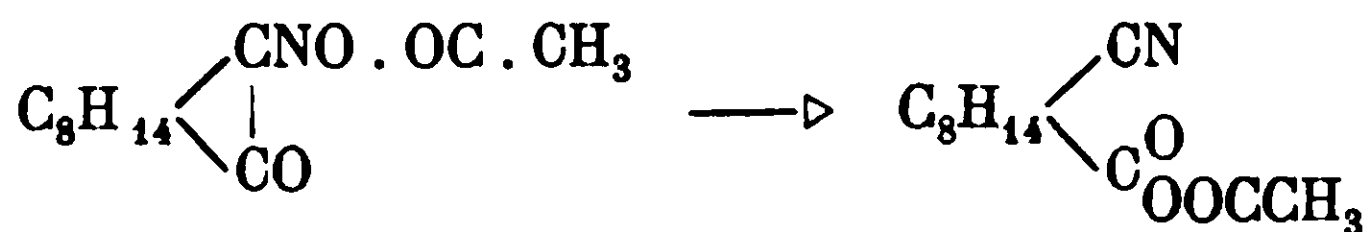
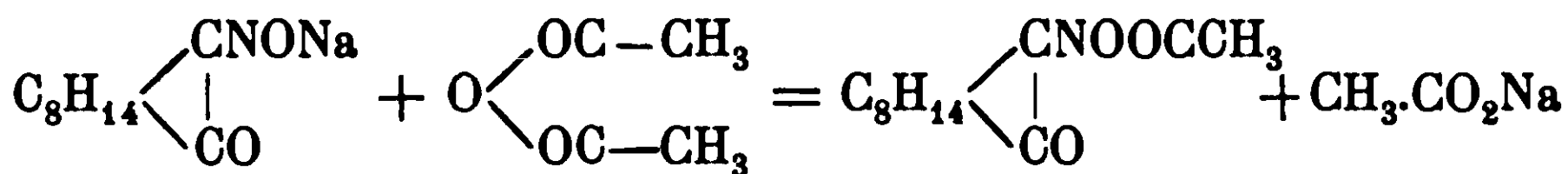
Ch. 274, 87) indicheremo con α l'atomo di carbonio che porta l'O chetonico nella molecola della canfora e con β quello metilenico che gli è vicino. I composti che in questa memoria vengono descritti appartengono quindi alla serie β. Facciamo notare come viceversa Noyes (Amer. chem. Journ. 1894, 809) e Hoogewerff e W. A. van Dorp (Recueil des Travaux Chim. des Pays-Bas, tomo XIV, pag. 252) chiamino la prima posizione β e l'altra α.

Si ottiene così il mononitrile p. f. 150-151°.

In questo caso si può ammettere che si formino dei prodotti intermedii paragonabili a quelli che si ottengono con i composti alogenati del fosforo

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNONa\\ |\\ CO\end{array}\right. + O\left\langle\begin{array}{l}OC-CH_3\\ OC-CH_3\end{array}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNOOCCH_3\\ |\\ CO\end{array}\right. + CH_3.CO_2Na$$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNO.OC.CH_3\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CN\\ C{\scriptstyle\begin{array}{l}O\\ OOCCH_3\end{array}}\end{array}\right.$$

$$\begin{array}{l}C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CN\\ C{\scriptstyle\begin{array}{l}O\\ O.OC.CH_3\end{array}}\end{array}\right.\\ C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{\scriptstyle\begin{array}{l}O.OC.CH_3\\ O\end{array}}\\ CN\end{array}\right.\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CN\\ CO\diagdown\end{array}\right.\\ \qquad\qquad O\\ C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\diagup\\ CN\end{array}\right.\end{array} + 2CH_3.COOH$$

4° *Per l'azione del cloruro di acetile.* — Gr. 9 d'isonitrosocanfora anidra si versano a poco a poco su gr. 5 di cloruro di acetile: avviene energico sviluppo di acido cloridrico, e senza aspettare che esso fosse terminato si aggiunge dell' etere assoluto fino a soluzione completa e si mette a ricadere. Lo sviluppo di acido cloridrico continua, sebbene lentamente, per circa 5-6 ore ed un precipitato bianco si deposita nel pallone. Scacciato l' etere, il residuo decantato in una capsula e conservato nel vuoto per più giorni su calce, cristallizza in una massa bianca, che viene raccolta, spremuta tra carta e lavata con etere assoluto. Questo solvente trascina l'acido e lascia quasi non disciolta l'anidride. Il primo si purifica al solito sciogliendolo in carbonato sodico, riprecipitandolo con acido cloridrico e cristallizzandolo 2-3 volte dall'acqua. L'anidride si purifica per cristallizzazione dall'alcool assoluto ([1]).

([1]) Nello studio di questa reazione, impiegando ora l'isonitrosocanfora preparata col metodo di Claisen (Ann. d. Ch. 274, 11), ora quella preparata col metodo di uno di noi (Oddo, Gazz. chim. ital. 1893, vol. I, pag. 85) abbiamo constatato delle notevoli differenze. A causa dell'allontanamento di uno di noi da Palermo non abbiamo potuto ancora completare le ricerche dirette a trovare altri caratteri differenziali. Accenniamo per ora sol-

In tutti questi metodi il rendimento è quasi teorico. È da preferirsi però quello dell'azione dell' anidride acetica sulla soluzione del composto sodico dell'isonitrosocanfora.

I. gr. 0,2912 di sostanza preparata per mezzo del $PhCl_5$ fornirono gr. 0,7092 di CO_2 e gr. 0,2270 di H_2O;

II. gr. 0,2535 di sostanza preparata per mezzo del $PhCl_3$ fornirono gr. 0,6203 di CO_2 e gr. 0,1905 di H_2O;

III. gr. 0,2516 di sostanza preparata per mezzo dell'anidride acetica fornirono gr. 0,6132 di CO_2 e gr. 0,1860 di H_2O;

IV. gr. 0,2808 di sostanza preparata per mezzo del cloruro di acetile fornirono gr. 0,6864 di CO_2 e gr. 0,2155 di H_2O;

V. gr. 0,2766 di sostanza preparata col metodo precedente fornirono gr. 0,6750 di CO_2 e gr. 0,2106 di H_2O;

VI. gr. 0,2843 di sostanza preparata col metodo precedente fornirono cc. 20,5 di azoto alla temperatura di 25° e a mm. 762,8 di pressione.

	trovato %						calcolato per $C_8H_{14}\langle^{C\equiv N}_{COOH}$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	66,42	66,73	66,46	66,66	66,55	—	66,30
H	8,66	8,34	8,21	8,56	8,44	—	8,29
N	—	—	—	—	—	8,09	7,73

Gr. 0,2207 di sostanza richiesero cc. 12,05 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NaOH per essere neutralizzati, usando come indicatore la fenolftaleina;

$$\text{per } C_8H_{14}\langle^{C\equiv N}_{COOH} \quad \text{si calcola cc. } 12{,}19$$

tanto quelli finora constatati.

L'isonitrosocanfora Oddo per l'azione diretta del cloruro di acetile dà l' anidride del mononitrile dell'acido canforico, assieme a questo acido. Quella di Claisen invece dà l'acetilderivato della canferimide, facilmente decomponibile.

Per l'azione del cloruro di acetile in soluzione eterea l' una e l'altra danno l' acido e l'anidride, però con quella di Oddo prevale l'anidride, con quella di Claisen prevale l'acido e di anidride se ne ottengono soltanto piccole quantità.

Le due isonitrosocanfore differiscono per il potere rotatorio, per quella di Claisen $[\alpha]_D = 207^\circ,3$, per quella di Oddo $[\alpha]_D = 199^\circ,5$.

Il mononitrile dell'acido canforico fonde a 151-152° senza alterarsi. È molto solubile in alcool, etere e cloroformio, solubile nella benzina, pochissimo nella ligroina sia a freddo che a caldo. Quantunque abbia un punto di fusione e caratteri di solubilità quasi uguali a quelli dell'isonitrosocanfora si può facilmente distinguere da questa per i seguenti due fatti: 1° negli alcali e nei carbonati alcalini si scioglie senza colorazione, mentre le soluzioni dei sali alcalini d'isonitrosocanfora sono gialle; 2° trattato con nitrito sodico in soluzione acetica non dà, come l'isonitrosocanfora, quel prodotto giallo caratteristico che è il canfochinone.

Sale di argento. — Si prepara sciogliendo l'acido in un po' meno della quantità calcolata di soluzione di soda e precipitando con nitrato di argento. È bianco, voluminoso.

Gr. 0,3152 di sale disseccato a 100° fornirono gr. 0,1187 di Ag.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle^{C\equiv N}_{COOAg}$
Ag	37,65	37,5

Etere metilico.

Lo preparammo facendo agire su gr. 8,64 di sale di argento anidro sospeso in un po' di etere assoluto gr. 6 di JCH_3 (la quantità calcolata era gr. 4,2) a ricadere per circa due ore. Dalla soluzione eterea, dopo avere scacciato il solvente rimase un liquido incoloro che distilla alla temperatura costante di 270°, scorrevole, di odore che rammenta quello della piperidina, però è insolubile negli acidi. Cristallizza molto difficilmente: a questo scopo è necessario farlo raffreddare in un miscuglio frigorifero e raschiare frattanto con un filo di platino sulle pareti del tubo: se si era purificato precedentemente con la distillazione si ottiene così in grossi cristalli duri, prismatici e trasparenti, che si possono cristallizzare dalla ligroina bollente al di sotto di 60°. Fonde a 41-42°.

Gr. 0,2454 di sostanza fornirono gr. 0,6077 di CO_2 e gr. 0,1933 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle^{C\equiv N}_{CO.OCH_3}$
C	67,54	67,69
H	8,75	8,72

Etere etilico.

Fu preparato come il precedente. Distillò, anch'esso inalterato, a 276° come liquido molto scorrevole, incoloro che non riuscimmo a cristallizzare raffreddandolo sulla neve, ma lo trovammo cristallizzato dopo un lungo riposo, quando la temperatura dell'atmosfera era al disotto di 10°. Fonde a 22-24°.

Gr. 0,2003 di sostanza fornirono gr. 0,5054 di CO_2 e gr. 0,1714 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle{}^{C\equiv N}_{COOC_2H_5}$
C	68,81	68,89
H	9,50	9,09

Appena ottenuto ha anch'esso un leggiero odore piperidinico, però è insolubile negli acidi.

Azione dell'acido cloridrico fumante.

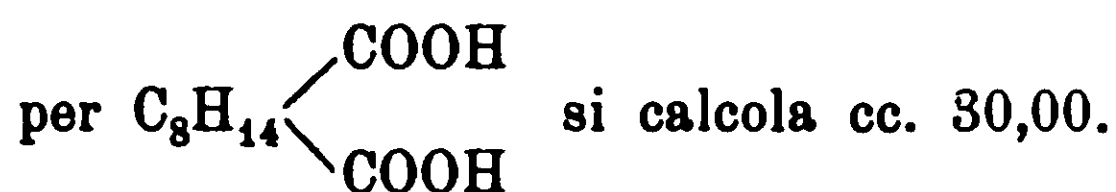
Gr. 6 del mononitrile furono sospesi in poco acido cloridrico fumante e riscaldati a ricadere a fuoco diretto. La sostanza subito si sciolse; ma dopo circa 12 minuti cominciò a precipitare un olio. Fu sospeso allora il riscaldamento e dopo una notte di riposo si trovò una massa cristallina che venne raccolta, lavata con acqua e trattata con soluzione diluita di carbonato sodico. Una parte soltanto venne disciolta e questa riprecipitata con acido solforico diluito e cristallizzata dall'acqua, fuse a 178°. Non conteneva azoto ed era acido canforico, come mostrano le seguenti analisi:

Gr. 0,2786 di sostanza fornirono gr. 0,6169 di CO_2 e gr. 0,2152 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle{}^{COOH}_{COOH}$
C	60,38	60,00
H	8,20	8,00

Gr. 0,3007 di sostanza richiesero cc. 30,1 di soluzione $\frac{N}{10}$ di NaOH

per essere neutralizzati, usando come indicatore la fenolftaleina;

per $C_8H_{14}\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ si calcola cc. 30,00.

La porzione insolubile nel carbonato sodico fu purificata sciogliendola nella soda diluita, riprecipitandola con la corrente di anidride carbonica e cristallizzandola dall' acqua. Si ottiene in aghi p. f. 243-244°. Era canferimide. Il rendimento in acido canforico e canferimide è quasi uguale.

Azione dell'acido solforico.

Gr. 0,5 di sostanza furono riscaldati per 5 minuti a bagno maria con circa 6 volte il suo volume di acido solforico del commercio, lo soluzione ottenuta fu diluita con acqua ed estratta con etere. Scacciato l'etere il residuo, cristallizzato dall'acqua fuse a 243-244° ed era canferimide.

Azione dell'acido cloridrico secco.

Facendo agire sulla soluzione del mononitrile in etere assoluto, raffreddata esternamente con neve, una lenta corrente di acido cloridrico secco, esso viene da principio assorbito e la soluzione rimane tuttavia limpida; dopo un certo tempo incomincia a depositarsi una sostanza bianca, cristallina, polverulenta che diventa tosto tanto abbondante da ostruire il tubo di sviluppo. Raccolta su filtro, lavata con etere assoluto e disseccata su soda e paraffina, mostra i caratteri di un cloridrato. Fonde decomponendosi a 156-158°.

Gr. 0,3341 di sostanza disciolta in acqua richiesero cc. 15,4 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato d'argento (metodo Volhard).

Gr. 0,3275 di sostanza ne richiesero cc. 14,8.

	trovato %		calcolato per $C_{10}H_{15}O_2NHCl$
Cl	16,36	16,03	16,17

Cloroplatinato.—Lo preparammo aggiungendo cloruro di platino

alla soluzione acquosa preparata da recente. Precipita subito in bellissime squamette giallo-dorate, che vengono raccolte su filtro, lavate una o due volte con acqua contenente cloruro di platino, disseccate prima all'aria e poi alla stufa a circa 70° ed analizzate.
Gr. 0,5498 di sostanza fornirono gr. 0,1338 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{15}O_2NHCl)_2PtCl_4$
Pt	24,33	25,21

Nell'acqua si scioglie decomponendosi difatti e col riposo da questa soluzione precipitano bellissimi cristalli prismatici di acido canferamico p. f. 174-176°. Col riscaldamento a 190° incomincia a diventar bruna, si decompone lentamente e sino a 270° non fonde.

Cloroaurato. — Si prepara aggiungendo cloruro di oro alla soluzione acquosa preparata da recente : precipita come piccoli cristallini giallo-canario che si raccolgono subito su filtro, si lavano poche volte con acqua contenente qualche goccia di cloruro di oro e si disseccano prima all'aria e poi alla stufa a circa 60°.
Gr. 0,1346 di sostanza fornirono gr. 0,0507 di oro.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_{15}O_2NHClAuCl_3$
Au	37,67	37,76

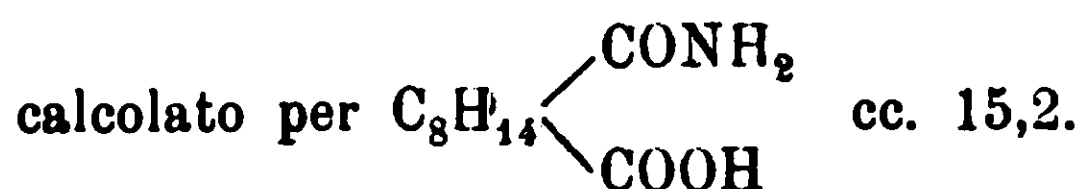
Fonde a 130-140°. Lasciato in sospensione nell'acqua si decompone anch'esso ma meno rapidamente del cloroplatinato e fornisce acido canferamico p. f. 174-176°.

Come i sali doppi anche il cloridrato della nuova base è facilmente decomponibile sia con l'acqua che con gli alcali. La soluzione acquosa abbandonata a sè per pochi minuti lascia depositare bellissimi aghi trasparenti, che cristallizzati dall' acqua fondono a 174-176°.
Gr. 0,3512 di sostanza fornirono cc. 22,40 di azoto alla temperatura di 24° e alla pressione di 766 mm.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle{}^{CONH_2}_{COOH}$
Az	7,20	7,04

Gr. 0,3018 di sostanza richiesero cc. 15,35 di soluzione $\frac{N}{10}$ di KOH

per essere neutralizzati, impiegando come indicatore la laccamuffa,

$$\text{calcolato per } C_8H_{14}\begin{cases} CONH_2 \\ COOH \end{cases} \quad \text{cc. } 15{,}2.$$

Questà sostanza quindi addiziona facilmente acqua mentre perde acido cloridrico e si trasforma in acido β–canferamico.

Viceversa per l'azione degli alcali diluiti ridà il mononitrile dell'acido canforico.

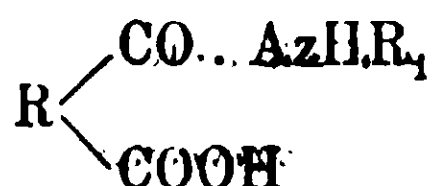
Per quanto si riferisce alla sua costituzione dobbiamo osservare che recentemente [1] Hoogewerff e van Dorp seguendo una via opposta, partendo cioè dall'acido β–canferamino per l'azione del cloruro di acetile, hanno ottenuto un sale (del quale analizzano soltanto il cloroaurato) che trattato con soluzione di ammoniaca al 12 % dà una sostanza che gli autori chiamano acido cianolauronico, e non è altro che il nostro mononitrile dell'acido canforico. Noi abbiamo ripetuto la preparazione e l'analisi del cloroaurato, avendo constatato in quella riportata dagli autori una certa differenza tra l'oro trovato e il calcolato oltre ad un errore di calcolo [2]. I risultati da noi ottenuti sono i seguenti:

Gr. 0,4163 di sostanza disseccata a 60° fornirono gr. 0,1575 d'oro.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}C_2^1O_2 \cdot AzH \cdot HCl$
Au	37,83	37,76

Abbiamo osservato inoltre che la soluzione acquosa preparata da recente fornisce un cloroplatinato cristallizzato come quello da noi ottenuto in bellissime squamette giallo dorate che con l'acqua si decompone dando acido β–canferamico, e perciò non ci resta alcun dubbio sulla identità dei due prodotti.

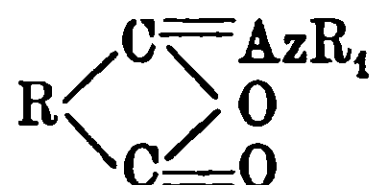
Avendo Hoogewerff e van Dorp precedentemente dimostrato [3] che gli acidi amidoici della formola

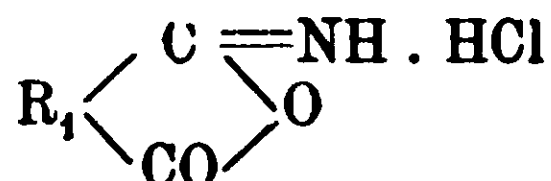
$$R\begin{cases} CO \ldots AzH.R_1 \\ COOH \end{cases}$$

(1) Recueil d. Trav. Ch. XIV, pag. 282.

(2) Gli autori calcolano per $C_8H_{14} \cdot C_2O_2 \cdot AzH \cdot HCl + AuCl_3$ 37,9 invece di 37,76

(3) Recueil d. Trav. Ch. XIII, 96.

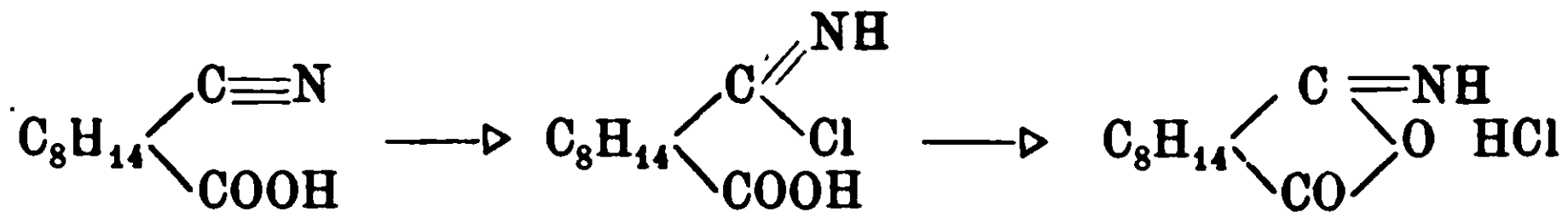
per l'azione del cloruro di aetile forniscono le basi

$$R\left\langle\begin{array}{l} C{=}AzR_1 \\ \quad\;\, \rangle O \\ C{=}O \end{array}\right.$$

che gli autori chiamano isoimidi e sono stabili, per analogia al composto da loro ottenuto dall'acido canferamico attribuiscono la costituzione

$$R_1\left\langle\begin{array}{l} C{=}NH\,.\,HCl \\ \quad\;\, \rangle O \\ CO \end{array}\right.$$

e lo chiamano cloridrato d'isoimide.

Noi accettiamo questa formola, in sostegno della quale abbiamo raccolto il fatto che l'etere metilico del mononitrile dell'acido canforico in soluzione eterea resta inalterato per l' azione dell' acido cloridrico secco, perchè in tale caso manca l'H labile del carbossile.

Il processo di formazione del cloridrato d' isoimide col metodo da noi descritto si può rappresentare nel seguente modo:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C{\equiv}N \\ COOH \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C{\Large\lt}^{NH}_{Cl} \\ COOH \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C{=}NH \\ \quad\;\, \rangle O \;\; HCl \\ CO \end{array}\right.$$

ammettendo che si formi prima, come avviene nei nitrili una cloroimide che si trasforma subito in cloridrato d'isoimide.

Riduzione del mononitrile con alcool e sodio.

Acido β-aminocanfolico $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2\,.\,NH_2 \\ COOH \end{array}\right.$

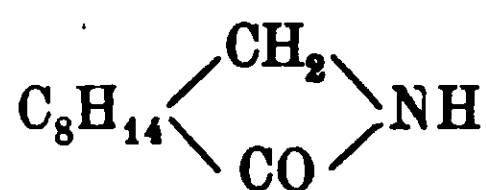
Gr. 3 di sostanza furono disciolti in gr. 40 di alcool assoluto e trattati a poco a poco all'ebollizione con gr. 4 di sodio in pezzettini. Il prodotto della reazione fu diluito con alcool assoluto, e raffreddandolo esternamente con neve, fu sottoposto ad una lenta corrente di acido cloridrico secco sino a reazione fortemente acida per precipitare solo tutto il sodio allo stato di cloruro, e ottenere

la sostanza allo stato di cloridrato pur evitando la eterificazione del carbossile. Poscia si filtrò alla pompa per separare il cloruro sodico, si lavò con alcool assoluto il residuo e il filtrato fu evaporato a secco a bagno maria. Rimase una sostanza bianca, che non cristallizzò dall'alcool assoluto, se però a questa soluzione si aggiunge della ligroina e si agita si ottiene subito una massa di cristallini aghiformi bianchi, aggruppati a raggi. Basta ripetere questa cristallizzazione per 2 o 3 volte e lavare successivamente con ligroina per ottenere il cloridrato perfettamente puro.

Gr. 0,2725 di sostanza fornirono gr. 0,1746 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle{}^{CH_2.NH_2}_{COOH}$ HCl
Cl	15,85	16,02

Importante è il comportamento del cloridrato dell'acido aminocanfolico rispetto al calore. Fonde a 268-270⁰ decomponendosi; conservandolo a quella temperatura finchè cessa lo sviluppo di gas, il residuo, liquido limpido si rappiglia col raffreddamento in una massa bianca sporca, che si purifica spremendola tra carta e cristallizzandola dalla ligroina. Si ottiene così in bellissime cristalli prismatici trasparenti, che fondono senza alterarsi a 228–230°. Il cloridrato perdendo col calore una molecola di acqua e una di acido cloridrico si è trasformato nell'anidride

$$C_8H_{14}\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle NH$$

che ha struttura paragonabile a quella del piperidone e del pirrolidone. Ma di questa importante sostanza che fornisce il mezzo di passare da composti del gruppo della canfora a composti azotati ciclici ci occuperemo estesamente in altro lavoro.

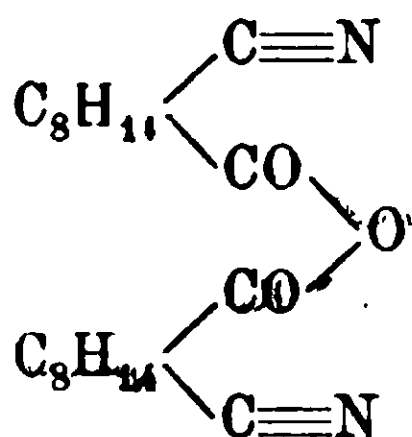
La soluzione acquosa del cloridrato dell'acido aminocanfolico acidificata con acido cloridrico e trattata con soluzione concentrata di nitrito sodico a temperatura ordinaria dà un precipitato bianco sporco, un po' oleoso, che bollito con l'acqua svolge l'odore di essenza di arancio e resta in parte oleoso. Ci riserviamo lo studio di questi prodotti.

Cloroplatinato. — Fu ottenuto trattando la soluzione acquosa del cloridrato dell'acido aminocanfolico con cloruro di platino. Dall'alcool che contiene qualche goccia di cloruro di platino cristallizza in squamette giallo-dorate, che incominciano ad annerire a 270° o a 290° non sono ancora fuse.

Gr. 0,4490 di sostanza disseccata a 100° lasciarono gr. 0,1119 di Pt.

trovato %	calcolato per $\left(C_8H_{14}\begin{smallmatrix}CH_2 . NH_2HCl \\ COOH\end{smallmatrix}\right)_2 PtCl_4$
24,92	24,93

Anidride del mononitrile dell' acido canforico

$$\begin{matrix} C_8H_{14}\begin{smallmatrix}C\equiv N \\ CO\end{smallmatrix} \\ \quad\quad\quad\quad O \\ C_8H_{14}\begin{smallmatrix}CO \\ C\equiv N\end{smallmatrix} \end{matrix}$$

Abbiamo esposto precedentemente il metodo per prepararne direttamente dall'isonitrosocanfora per l' azione dell' anidride acetica o del cloruro di acetile. Descriveremo ora il modo molto semplice col quale si può preparare direttamente dall'acido corrispondente.

Si discioglie il mononitrile dell'acido canforico in un piccolo eccesso sulla quantità calcolata di soda, si aggiunge a questa soluzione un peso uguale di anidride acetica in un imbuto a rubinetto, si agita per poco tempo, sino a che sparisce quasi completamente l' odore di quest'ultima e si estrae subito con etere [1]. Scacciato l'etere resta una massa talvolta solida, talvolta oleosa che però subito si rappiglia : si purifica cristallizzandola per 3-4 volte dall'alcool assoluto.

Essendo stato il primo prodotto di questa serie di corpi da noi ottenuti, abbiamo eseguito su di esso molte analisi, delle quali ci limitiamo a riportarne soltanto alcune.

[1] Vedremo in un prossimo lavoro che pubblicherò col dottor Manuelli come questo sia un metodo elegante per preparare rapidamente le anidridi di molti acidi, specialmente dei bicarbossilici.

Oddo.

I. gr. 0,2812 di sostanza preparata dall'acido corrispondente fornirono gr. 0,7193 di CO_2 e gr. 0,2094 di H_2O;

II. gr. 0,2843 di sostanza preparata per l'azione dell'anidride acetica sul composto sodico dell' isonitrosocanfora fornirono gr. 0,7268 di CO_2 e gr. 0,2062 di H_2O;

III. gr. 0,2667 di sostanza preparata per l' azione del cloruro di acetile sull' isonitrosocanfora fornirono gr. 0,6813 di CO_2 e gr. 0,2026 di H_2O;

IV. gr. 0,2254 di sostanza preparata col metodo precedente fornirono cc. 16,40 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione 762 mm.

	trovato %				calcolato per $C_{20}H_{28}N_2O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	69,76	69,72	69,67	—	69,76
H	8,13	8,05	8,44	—	8,14
Az	—	—	—	8,30	8,14

Il peso molecolare non si è potuto determinare col metodo crioscopico perchè sia in soluzione nell'acido acetico che nella benzina con concentrazioni che arrivano sino a circa 1,2 % parte della sostanza rimane non disciolta dopo il primo congelamento e la successiva fusione.

Col metodo ebullioscopico si ottennero i seguenti risultati :

Concentrazione %	Innalzamento termometrico	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato por $C_{20}H_{28}N_2O_3$
1,778	0°,066	309	
2,462	0 ,091	311	344
3,181	0 ,116	315	

Fonde a 172-173°. Dall'alcool si ottiene in cristalli bianchi, prismatici. È pochissimo solubile nell'etere, nella benzina e nell'acido acetico, discretamente nell'alcool, molto solubile nel cloroformio.

Facendola bollire con potassa e alcool e acidificando con acido cloridrico dopo raffreddamento precipita il mononitrile dell' acido canforico p. f. 151°.

Gr. 0,2675 del prodotto di saponificazione dell' anidride fornirono gr. 0,6512 di CO_2 e gr. 0,2031 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}<^{CN}_{COOH}$
C	66,39	66,30
H	8,43	8,29

II.

Azione dell'acido solforico sull'isonitrosocanfora

Come abbiamo annunziato precedentemente la trasformazione dell'isonitrosocanfora in canferimide osservata da Angeli, abbiamo trovato che si compie in due fasi : nella prima si forma acido β-canferamico ; nella seconda fase questo perde una molecola di acqua e dà la canferimide.

Si mescolano in una capsula gr. 3 d'isonitrosocanfora con gr. 3 di acido solforico diluito precedentemente con metà di peso di acqua e si riscalda a bagno maria. A circa 61° avviene una rapida reazione con deflagrazione e tutta la massa si fonde. Diluendola subito con acqua si scioglie in gran parte e agitando dopo pochi minuti precipita una massa bianca, e la parte rimasta oleosa anch'essa si rappiglia. Basta cristallizzarla per 2 o 3 volte dall'acqua per ottenere l'acido β-canferamico puro in grosse squame o prismi p. f. 174-176°. Il rendimento è teoretico e crediamo che questo sia il metodo migliore finora conosciuto per preparare quest'acido.

Gr. 0,2753 di sostanza fornirono gr. 0,6119 di CO_2 e gr. 0,2183 di H_2O.

Gr. 0,2825 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto alla temperatura di 22° e alla pressione di 769 mm.

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}<^{CONH_2}_{COOH}$
C	60,61	60,30
H	8,81	8,54
Az	7,10	7,04

Anche versando il prodotto della reazione negli alcali diluiti si ottiene sempre acido canferamico.

Azione dell' acido solforico sull' acido β-canferamico.

L' acido β-canferamico riscaldato a bagno maria per circa 10 minuti con 8-10 volte il suo volume di acido solforico ordinario vi si scioglie. Dalla soluzione diluita con acqua e neutralizzata con soluzione di carbonato sodico, con etere si estrae canferimide p. f. 243°.

Palermo e Roma. Istituti di Chimica generale. Marzo 1896.

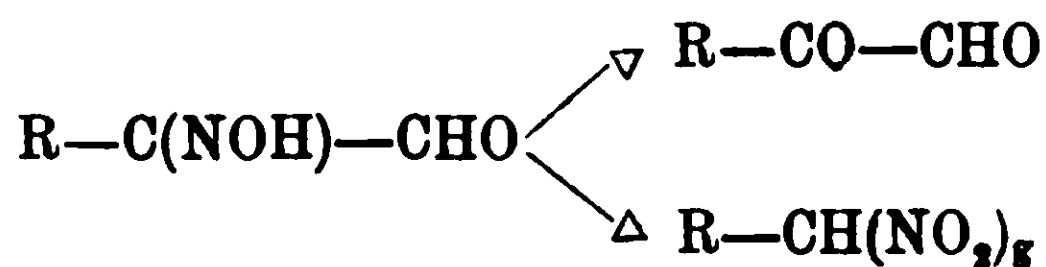
Azione dell'acido nitrico sulle aldeidi alifatiche;

di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 28 febbraro 1896*).

In una memoria pubblicata l'anno scorso [1] il Prof. Fileti ed io abbiamo dimostrato che per l' azione dell' acido nitrico sui chetoni della formola $CH_3—CO—CH_2—R$ [2] si forma l'isonitrosochetone il quale poi in parte si decompone in α-dichetone ed idrossilamina ed in parte si trasforma in dinitrocarburo.

Mi son proposto di esaminare se le aldeidi si comportano come i chetoni producendo prima isonitrosoaldeidi e, per trasformazione di queste, chetoaldeidi (ed idrossilamina) e dinitrocarburi ad un atomo di carbonio in meno :

$$R—C(NOH)—CHO \begin{cases} \nabla\ R—CO—CHO \\ \Delta\ R—CH(NO_2)_2 \end{cases}$$

Realmente pare che la reazione vada nel modo sopraindicato, infatti, malgrado che io non abbia potuto riscontrare nè l'isonitrosocomposto nè la chetoaldeide (la quale certamente non può esistere in quelle condizioni) pure, assieme all'acido grasso proveniente

(1) Gazz. chim. 25, I, 283.
(2) Le ricerche sugli altri chetoni saranno pubblicate quanto prima.

dall'ossidazione dell'aldeide, ho sempre trovato idrossilamina e dinitrocarburo.

Aldeide enantica ([1]). — Scaldando in apparecchio a ricadere gr. 5 di aldeide con gr. 20 di acido nitrico al 20 p. % (d=1,12) avviene una reazione molto tranquilla, e, dopo circa un' ora, aggiungendo acqua si separa il liquido acido (in cui si riscontra la presenza di molta idrossilamina) dall'olio sovrastante, il quale si tratta con soluzione di carbonato potassico, e si estrae con etere per sciogliere l'aldeide rimasta inalterata ([2]). La soluzione alcalina, concentrata convenientemente a bagno maria, lascia depositare la più gran parte del dinitroesanpotassio, mentre il sale dell'acido eptilico resta in soluzione. Quest'ultimo fu caratterizzato allo stato di sale di calcio, che si purificò per cristallizzazione dall'alcool.

I. gr. 0,4582 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0243 di acqua;
II. gr. 0,4316 di sostanza fornirono gr. 0,1899 di solfato calcico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + H_2O$
	II.	I.	
Acqua	5,30	—	5,66
Calcio	—	12,92	12,66

Il sale potassico del dinitroesano rappresenta circa il 4 p. % dell'aldeide adoperata, esso fu cristallizzato due volte dall' alcool, dal quale lo si ebbe in lamine gialle splendenti.

Gr. 0,2701 di sostanza fornirono gr. 0,1103 di solfato potassico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_{11}KN_2O_4$
Potassio	18,30	18,22

Aldeide isovalerica. — Conviene operare come per l' enantol, ma scaldare un tempo più breve, ed anche in questo caso si forma idrossilamina in discreta quantità. Il dinitrocarburo lo ebbi pure

([1]) L'azione dell'acido nitrico sull'enantol fu già studiata da Hell e Kitrosky (Berichte **24**, p. 985), ma sotto un altro punto di vista.

([2]) L'aldeide enantica l'ho caratterizzata sotto forma di ossima, la quale si fonde a 57-58°, e non a 50° come aveva detto Westemberger (Berichte **16**, 2992).

per le mani, ma non ne potei analizzare il sale potassico, perchè concentrandone la soluzione, si decompose.

Aldeide isobutilica. — Il comportamento dell'aldeide butilica normale coll'acido nitrico è già stato studiato da Chancel [1] il quale constatò la formazione di dinitropropano. In quanto all'aldeide isobutilica, che non contiene alcun gruppo CH_2 legato al gruppo aldeidico, essa, se è esatta l'interpretazione da me data al modo di agire dell'acido nitrico, non deve dare un dinitrocarburo. L'esperienza che ho eseguito in proposito ha confermato questa previsione.

Ho dovuto limitare le mie esperienze ai pochi casi ora riportati, a causa della facilità colla quale le aldeidi della serie grassa si polimerizzano.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Febbraio 1896.

Sull'amalgama di platino e sua applicazione nella Chimica analitica;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 10 febbraro 1896*).

Avendo intrapreso lo studio dei varii mezzi di riduzione di alcune soluzioni saline, in questa nota preliminare riferisco i risultati ottenuti dall'azione del magnesio metallico sulle soluzioni di cloruro mercurico e cloruro platinico. Quando in una soluzione di cloruro mercurico debolmente acidificata con acido cloridrico si fa cadere del magnesio metallico, s'avverte istantaneamente la riduzione a cloruro mercuroso prima e infine a mercurio metallico e sul liquido soprastante, filtrato per maggior precauzione, non vi si riscontra più traccia di mercurio.

In una parola la riduzione è rapida e totale. Quando poi in una soluzione di cloruro platinico debolmente acidulata con acido cloridrico, si fa cadere il magnesio metallico subito si avvertono dei fiocchi neri di platino metallico che lavati e asciugati si presentano

(1) Comptes Rendus **20**, 865.

in una massa nera, insolubile anche negli acidi concentrati, fusibile nell'acqua regia e dotata delle proprietà catalittiche del nero di platino. Ancora in questo caso la riduzione è rapida e completa. Naturalmente questi due fenomeni sono notissimi e su di essi nulla è da dire. Le cose però cambiano quando il magnesio metallico si fa agire su le mescolanze di soluzioni mercuriche e platiniche acidulate leggermente con acido cloridrico. Qualunque sia la proporzione delle soluzioni ingredienti si forma per l'azione del magnesio un precipitato nero fioccoso che lavato, asciugato si presenta come una massa amorfa perfettamente omogenea in cui non si scorge neppure coll' aiuto del microscopio la più piccola quantità di mercurio libero.

Il liquido soprastante, su cui ha agito il magnesio, non contiene più nè mercurio, nè platino. Questa polvere nera è un' amalgama di platino da cui per riscaldamento in un tubicino di vetro affilato, il mercurio di nuovo si libera. Studiate le proprietà chimiche di questa amalgama di platino ho potuto subito osservare che si scioglie nell'acido nitrico concentrato. Dubitando che tale reazione fosse in dipendenza con varii rapporti del mercurio e del platino nell' amalgama stessa, ho fatto una serie di esperienze che oltre fornirmi un mezzo facilissimo per preparare le amalgamo di platino, mi hanno persuaso su le loro proprietà chimiche finora mal conosciute attenendosi alle osservazioni e descrizioni fatte sulle amalgamo di platino ottenute per azione dell' amalgama di sodio su soluzione concentrata e neutra di cloruro di platino. Il Boellger descrivendo tale amalgama contenente il 7 o 8 $^0/_0$ di mercurio osserva solo che presenta le proprietà del nero di platino. Joule poi preparando l' amalgama di platino sottoponendo all' elettrolisi il cloruro platinico in contatto col mercurio, ottiene una massa scura contenente il 42,8 $^0/_0$ di platino dalla quale toglie l'eccesso di mercurio con lavaggi con acido nitrico. Queste due amalgamo preparate dai sovracitati esperimentatori, non corrispondendo per le proprietà chimiche a quelle ottenute da me, mi fan dubitare che non siano che mescolanze di mercurio e platino ([1]).

Io ho fatto, per non rendere la cosa troppo tediosa, lo studio di tre sole di queste amalgamo le quali, a parer mio, bastano per definire la cosa.

([1]) Solo il Levol accenna alla solubilità dell'amalgama di platino nell'acido nitrico ma di questo autore non sono riuscito ad avere la memoria originale.

Nella mia prima esperienza ho sciolto tanto cloruro mercurico corrispondente ad un centigrammo di mercurio metallico e tanto cloruro platinico corrispondente a 99 centigrammi di platino metallico. Mescolate insieme queste due soluzioni, dopo aggiunta di poco acido cloridrico, vi ho fatto agire il magnesio e subitamente s'è formato il precipitato nero fioccoso. Dopo averlo lavato fino a perdita di acidità l'ho seccato alla temperatura ordinaria. Il liquido filtrato da tale precipitato non contiene nè mercurio, nè platino. Il precipitato si scioglie benissimo nell'acido nitrico concentrato. Scaldato a secco in un tubicino, all'estremità affilata, dà specchio metallico. È l'amalgama di platino al 99 $^0/_0$ di platino.

Nella seconda esperienza ho sciolto tanto cloruro mercurico corspondente a 5 decgr. di mercurio metallico e tanto cloruro di platino uguale a 5 decgr. di platino metallico. In questa mescolanza sempre leggermente acida per acido cloridrico ho fatto agire nello stesso modo il magnesio. Ancora qui s'è formato il solito precipitato nero fioccoso che ho raccolto, lavato e asciugato. Il liquido filtrato da questo precipitato non contiene nè mercurio nè platino. Questa massa nera omogenea, osservata ancora al microscopio, trattata con acido nitrico concentrato si scioglie completamente e riscaldata in un tubicino analogo al precedente dà specchio metallico. È l'amalgama di platino al 50 $^0/_0$.

Nella terza esperienza ho fatto la soluzione di una quantità di cloruro mercurico corrispondente a 99 centig. di mercurio metallico, e di una di cloruro platinico uguale a un centgr. di platino metallico. Nelle stesse condizioni col magnesio ha dato luogo al solito precipitato nero fioccoso che ho pure raccolto, lavato e asciugato. Il liquido filtrato da questo precipitato non contiene nè platino nè mercurio.

Ancora in queste condizioni la massa nera formata è perfettamente omogenea e si scioglie nell'acido nitrico concentrato, scaldata nel tubicino dà specchio metallico e lascia come tutte le altre un residuo di platino metallico. È l'amalgama di platino al 99 $^0/_0$ di mercurio. Volendo osservare poi se la soluzione del platino dell'acido nitrico concentrato può avvenire anche per semplice mescolanza di mercurio finamente ridotto, ho ripetute le tre sovracennate esperienze operando la riduzione col magnesio separatamente in ciascuna soluzione e mescolando invece i precipitati ottenuti dopo averli lavati e asciugati.

Queste mescolanze di mercurio e platino trattate con acido nitrico concentrato lasciano indietro sempre tutto quanto il platino. Dunque, quando la riduzione ha luogo nelle soluzioni di cloruro mercurico e cloruro platinico mescolate insieme, questi due metalli, trovandosi allo stato nascente, si combinano tra di loro formando un'amalgama la cui percentuale è la stessa delle due soluzioni usate. Venuto poi anche il dubbio che la soluzione in acido nitrico del platino metallico in tali condizioni, potesse dipendere da piccole quantità di cloruro mercuroso, non completamente ridotto a mercurio metallico, il qual cloruro poi reagendo con acido nitrico, potesse formare dell' acqua regia capace di sciogliere il platino, ho eseguito altre esperienze in proposito e mi sono assicurato che anche questa obiezione fattami era falsa. Difatti mescolando platino metallico, ottenuto per riduzione col magnesio, con cloruro mercuroso e su tale mescolanza fatta in tutte le proporzioni, fattovi agire l'acido nitrico concentrato non ho potuto notare altro che la solita trasformazione del cloruro mercuroso in cloruro mercurico e tutto il platino è rimasto sempre indietro.

Perciò è fuor di dubbio che nelle condizioni accennate si forma l'amalgama di platino colle proprietà descritte. Considerate poi le due proprietà generali di queste amalgame, la prima cioè di presentare sempre un colore nero per quanto grande sia la quantità di mercurio rispetto al platino (vedi amalgama all'1 $^0/_0$ di platino) (1) e la seconda di sciogliersi completamente nell'acido nitrico anche quando la quantità del platino è grandissima rispetto a quella del mercurio, come si è osservato nella amalgama al 99 $^0/_0$ di platino, mi è venuta subito l'idea di applicare questa amalgama all'analisi qualitativa per la ricerca del mercurio e platino.

Sappiamo benissimo, come in tutti i trattati di analisi e specialmente in quelli che usualmente sono tra le mani degli studiosi di chimica, la ricerca del mercurio, oro e platino sia veramente deperente, perchè appunto le reazioni che si usano o per la separazione di tali elementi o per il loro disvelamento, lasciano molto a desiderare.

(1) Quando la riduzione avviene su di una soluzione di cloruro mercurico solamente, si sa che il precipitato formato è color grigio cinereo e bastan tracce infinitesime di platino perchè il grigio venga trasformato in nero per l'amalgama che si forma.

In alcuni metodi si insegna per esempio, sciolti che sono i solfuri in acqua regia, ed evaporata la soluzione, di trattare il residuo, ripreso con acqua, con idrato di sodio in eccesso per separare il mercurio dall'oro e dal platino i quali due ultimi passano nel liquido filtrato. Tutto questo sarebbe giusto se non si notassero due inconvenienti; il primo è quello dell'impossibilità di avere nelle mani di studenti dell' idrato di sodio scevro di carbonati la quale impurità porta inevitabilmente ad una perdita parziale d'oro e totale se questo metallo è in piccola quantità, giacchè il carbonato di sodio nelle soluzioni d' oro a caldo specialmente produce un precipitato che non si scioglie nell' eccesso di idrato di sodio. L' altro inconveniente poi è che da numerose esperienze da me eseguite, è risultato che quando si fa la precipitazione del mercurio mescolato al platino per mezzo di idrato di sodio esente di carbonato, nel precipitato di ossido di mercurio, rimangan sempre delle piccole quantità di platino che neppure lunghi lavaggi anche con acqua calda, sono capaci di togliere; e questo fatto può spiegarsi dall'essere l'idrato platinico a freddo poco solubile nell'eccesso di idrato di sodio e d'altra parte il trattamento a caldo con idrato di sodio, che contenga del carbonato, favorisce la precipitazione dell'oro ([1]).

Ma ciò non basta : alla separazione dell' oro dal platino nuovi inconvenienti si presentano.

Difatti in quasi tutti i trattati si dice che la separazione dell'oro si fa mediante aggiunta di acido ossalico e nel liquido filtrato vi si ricerca il platino o con cloruro di ammonio e con cloruro di potassio. Ma questa ricerca corrisponde solo quando del platino ve ne sono quantità piuttosto grandi; ma se dobbiamo a che fare con quantità piccole, come può accadere anche in un' analisi d' indole didattica, tale processo non può avere nessuna fiducia.

Difatti, e nessuno lo nega, il cloroplatinato di ammonio e quello di potassio dentro certi limiti si sciolgono nell'acqua e avendo piccole quantità di tali composti è impossibile vedere il precipitato caratteristico; è vero che nella letteratura chimica si dice di fare evaporare fino a secco e poi di riprendere con alcool in cui

([1]) Però io credo che questo trattamento di piccole quantità di platino nell' ossido di mercurio dipenda più da ragioni meccaniche che dall'incompleta solubilità dell'idrato platinico nell'eccesso di idrato di sodio.

i cloroplatinati sono veramente insolubili; ma questa precauzione non si può seguire, o meglio non risponde al suo scopo, quando nel liquido dove si ricerca il platino sono stati fatti pure i saggi pel mercurio e dell'oro. Difatti nel liquido che dobbiamo evaporare per la ricerca di queste piccole quantità di cloroplatinato e per riprendere con alcool, vi sono quantità grandi e di ossalato sodico, di acido ossalico e di cloruro di ammonio o di potassio, sostanze tutte o insolubili o poco solubili nell'alcool.

In queste condizioni è impossibile svelare il cloroplatinato perchè rimane mascherato da tutti i sali accennati depositati in fondo della cassula e allora non rimane altro che aggiungere a poco a poco tant'acqua alla soluzione alcoolica perchè i composti inquinanti debbano sciogliersi; ma in tal modo si viene nuovamente a produrre un volume di acqua tale che può benissimo ridisciogliere quella piccola quantità di cloroplatinato che si cerca. Fra le altre cose poi potremmo anche osservare, che piccole quantità di platino, durante l'evaporazione in contatto di acido ossalico vengono ridotte. Ora invece il processo che io espongo per la ricerca di tali metalli è semplicissimo, rapido, e mi si permetta l'espressione, ancora elegante.

I solfuri di mercurio, d'oro e di platino [1] si sciolgono in acqua regia e il residuo dell'evaporazione si riprende con acqua. A questo liquido acquoso si aggiunge dell'acido ossalico per separare l'oro [2]. Si filtra, se c'è bisogno, e nel liquido filtrato debolmeute acidulato con acido cloridrico si fa cadere del magnesio metallico. Avverrà tosto la riduzione del mercurio e del platino, se sono presenti e i risultati saranno due.

Se abbiamo un precipitato nero fioccoso che dopo lavaggio per decantazione fino a perdita di acidità, si mostra insolubile nell'acido concentrato e caldo, vuol dire che è platino; se invece si scioglie nell'acido nitrico vuol dire che è platino e mercurio, se poi il precipitato invece di essere nero è grigio, sarà mercurio solamente. Dalle esperienze eseguite s'è veduto che bastano tracce infinite-

(1) Quauto prima verrà in pubblicazione ancora il mio nuovo processo per l'analisi dei solfuri ottenuti con idrogeno solforato o come facciamo nel nostro laboratorio, con acido tioacetico.

(2) Alla lnce ordinaria neppure tracce piccolissime di cloruro mercurico vengono ridotte a calomelano dall'acido ossalico a caldo.

sime di platino perchè anche una gran quantità di mercurio da grigio assuma il colore nero e nello stesso tempo è stato constatato che bastano quantità piccolissime di mercurio perchè il precipitato nero si sciolga completamente nell'acido nitrico.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università. Febbraio 1896.

Sui derivati maleinici di alcune ammine grasse;

nota di A. PIUTTI ed E. GIUSTINIANI.

(Giunta il 3 gennaro 1896).

In una Nota sopra l'azione dello joduro metilico sulla dimetilasparagina ([1]) i signori W. Körner ed A. Menozzi, descrivono un acido $C^5H^7NO^3$ fusibile a 208° al quale assegnano la costituzione dell'acido metilfumarammico, concludendo che l' acido descritto da uno di noi ([2]) con questo nome e col punto di fusione 149°, dovesse essere una sostanza affatto diversa oppure un prodotto impuro.

Non potendo accettare quest'ultima asserzione, tutt'affatto gratuita, ci siamo creduti in dovere di riprendere lo studio dei derivati che si ottengono nella distillazione dei malati acidi di etilamina e di metilamina.

Anche questa volta però i prodotti che distillano alla pressione ordinaria verso 200° ([3]) sono :

Dal malato acido di etilamina. — Una sostanza fusibile a 45°,5 della formola $C^6H^7O^7$ corrispondente all' etilfumarimmide altrove descritta ([4]) e che dà, sciolta negli alcali diluiti e saturata con acido cloridrico, l'acido $C^6H^9NO^3$ fusibile a 126°.

Dal malato acido di metilamina.—Una sostanza fusibile a 90-92°

([1]) Gazz. chim. XXV, pag. 97.

([2]) id. XXII, „ 171.

([3]) A temperatura più elevata distillano altri prodotti dei quali sarà in seguito riferito.

([4]) Ricerche fatte nel laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Sassari.

corrispondente alla metilfumarimmide [1] e dalla quale cogli alcali diluiti e poscia con acido cloridrico si ottiene l'acido $C^5H^7NO^3$ che ha la stessa composizione dell'acido $C^5H^7NO^3$ di Körner e Menozzi fusibile a 208°.

Tutti questi prodotti, tanto le immidi come gli acidi che da esse derivano, danno con potassa acquosa assai concentrata a caldo, l'ammina corrispondente ed acido fumarico, come più volte abbiamo verificato e perciò, in quanto a fatti, nulla abbiamo da rettificare delle nostre pubblicazioni precedenti, relative a questo argomento.

L' acido fusibile a 149° descritto da uno di noi, ha dunque la stessa composizione e si scinde in metilamina ed acido fumarico, come quello ottenuto dai signori Körner e Menozzi, che fonde a 208°.

Ora però si trattava di stabilire la costituzione del nostro acido e perciò degli altri prodotti ottenuti nella distillazione dei malati acidi, essendovi grande probabilità che per il modo di formazione e per la fattane dimostrazione, l'acido di Körner e Menozzi, fosse veramente il metilfumarammico.

A questo scopo, abbiamo tentato la produzione di un acido sintetico per azione della metilammina sul fumarato acido di etile e per azione dell'anidride maleica sulla metilammina al fine di confrontarlo col nostro acido fusibile a 149°.

I. *Azione della metilammina sul fumarato acido di etile.*

Il fumarato monoetilico venne preparato col metodo Lawbenheimer, dall'azione cioè dell'acido fumarico sull'alcool assoluto in tubo chiuso a 120°. Il prodotto principale della reazione è però l'etere dietilico, liquido bollente a 218°, e dal quale non è possibile ottenere per parziale saponificazione l' etere acido. Anche l' etilato sodico sciolto in alcoo' assoluto, spiega già a freddo un'azione profonda in questo etere. Si arriva soltanto ad una rendita maggiore di fumarato monoetilico, mantenendo la temperatura verso 110° e protraendo il riscaldamento in tubo chiuso per parecchie ore.

Il fumarato acido di etile purificato per cristallizzazione e sciolto

(1) Loco citato.

in alcool assoluto, si satura a freddo con metilammina secca, scaldando poi il liquido in tubo chiuso per tre ore a 110^0.

Però, anche variando le condizioni di temperatura, non si arriva all'acido metilfumarammico, ma invece si ottiene, come prodotto principale, una sostanza ben cristallizzata, che presenta la composizione del metilaspartato monoetilico.

Dà infatti in soluzione acquosa con acetato di rame un sale in piccoli cristalli azzurri, di cui riportiamo l'analisi.

Sostanza gr. 0,3787;
Perdita a 100^0 „ 0,0314;
CO_2 = „ 0,5283;
H_2O = „ 0,1897;
CuO = „ 0,0660.

Ossia sopra 100 parti :

	trovato		calcolato per $C^{14}H^{24}N^{2}O^{8}Cu + 2H^{2}O$	
	sostanza idrato	sostanza anidra	idrato	auidro
C =	37,68	—	37,54	—
H =	—	6,06	—	5,83
CuO =	1,74	—	1,77	—
H_2O =	8,29	—	8,04	—

Da questo sale si ricava l'acido metilaspartico libero, scaldandolo in tubo chiuso con 1 molecola di acido cloridrico in soluzione titolata diluita, saturando il prodotto nettamente con ammoniaca e sramando infine con idrogeno solforato. L'acido metilaspartico in tal modo ottenuto fonde a $133-134^0$ e corrisponde a quello ricavato da Körner e Menozzi dall'azione in tubo chiuso a 110^0 della metilammina sopra gli eteri neutri degli acidi fumarico e maleinico.

II. *Azione dell'anidride maleica sulla metilamina.*

Riuscito negativo, almeno per lo sviluppo che avevamo proposto, il precedente esperimento abbiamo studiato l'azione dell'anidride maleica sulla metilamina nella supposizione che i nostri composti fossero derivati maleinici. L'anidride maleica fu preparata facendo agire l'ossicloruro di fosforo sull'acido fumarico e distillando : il

prodotto grezzo ricavato venne parificato con ripetute cristallizzazioni dal benzolo anidro.

Mescolando le soluzioni benzoliche di anidride maleica, la reazione è molto viva e si separa una sostanza ben cristallizzata: le condizioni migliori per avere un prodotto puro sono le se seguenti: 5 parti di anidride maleica pura si sciolgono a freddo in 30 volumi di benzolo anidro, rettificato nel sodio. D'altra parte si prepara una soluzione di metilamina in alcool assoluto e se ne determina il titolo. Se ne prende un volume corrispondente ad 1 molecola di $CH_3 . NH_2$ e si versa lentamente e agitando nella soluzione di anidride maleica.

La reazione avviene con sviluppo di calore e col raffreddamento il liquido si rapprende in massa cristallina bianca che si raccoglie e si ricristallizza dall'alcool.

Il prodotto puro è in cristalli laminari bianchi, lucenti, fusibili a 149° e presenta tutti i caratteri dell'acido da noi descritto come metilfumarammico. Infatti si scioglie in acqua, meglio in alcool, poco nell'etere : è solubilissimo in acido acetico.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2248, CO^2 gr. 0,3850, H^2O gr. 0,1154.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^5H^7NO^3$
C=	46,70	46,51
H=	5,70	5,43

Determinazione di azoto :

Sostanza gr. 0,1255, N=cc. 11,5 a 22° e 760 mm.=cc. 10,67 a 0° e 760 mm.=gr. 0,0634015 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	10,67	10,85

Determinazione crioscopica:

Sostanza gr. 0,4988 } concentrazione $^0/_0 = 3,2$.
Acido acetico „ 15,5883 }

Abbassamento medio 0°,9.

	trovato	calcolato
Da cui $M = \frac{3,2 . 39}{0,9}$	= 127	129

La sostanza ha carattere di acido, addiziona facilmente bromo in soluzione acetica. In soluzione neutra dà con $AgNO_3$ un sale bianco, alterabile alla luce.

Si scioglie inalterato a freddo negli idrati alcalini. Scaldato con potassa in soluzione concentrata svolge metilammina : protraendo il riscaldamento a b. m. fino ad eliminazione completa della base e saturando il prodotto con acido cloridrico diluito, si separa un acido in polvere cristallina bianca che ha tutti i caratteri dell'*acido fumarico.*

Se invece l'acido si scalda a b. m. con barite fino a totale svolgimento di metilammina e si satura con acido solforico diluito, il liquido separato dal solfato baritico depostosi, dà per concentrazione un acido in cristalli aghiformi fusibili a 130°, la soluzione acquosa di questo acido dà con barite precipitato cristallino bianco. Tali caratteri sono sufficienti per caratterizzare questo composto come *acido maleico.*

Riscaldando l'acido fusibile a 149° in una piccola storta a bagno di olio, svolge acqua poco al disopra del suo punto di fusione : coll' elevarsi della temperatura (verso 160°) comincia a distillare un olio che col raffreddamento si rapprende in massa cristallina bianca.

A 210° non si ha più eliminazione di prodotti volatili e resta nella storta una massa bruna amorfa.

Il prodotto cristallino distillato si purifica facilmente per cristallizzazione dall'etere. È in prismi bianchi fusibili a 90-92° e si identica facilmente colla metilfumarammide altrove descritta.

Fonde quindi facilmente nell' acqua calda in cui può rimanere per qualche tempo allo stato di soprafusione.

È solubilissima in alcool, meno in etere, pochissimo nel benzolo. Anche a temperatura ordinaria è volatile ed i suoi vapori provocano forse la lacrimazione.

Una determinazione di azoto fatta col metodo Kieldhal dette i seguenti risultati :

Sostanza gr. 0,2520;

$H^2SO^4 \frac{N}{10}$ impiegato cc. 25,00

NaOH " " 1,8

$H^2SO^4 \frac{N}{10}$ saturato cc. 23,2

Azoto corrispondente = gr. 0,03248.

E sopra 100 parti:

trovato	calcolato per $C^5H^5NO^2$
12,87	12,61

Si scioglie a freddo con colorazione rossa nella potassa. Saturando con un acido la soluzione alcalina, precipita l'acido fusibile a 149° sopra descritto.

CONCLUSIOLE.

L'acido $C^5H^7NO^3$ fusibile a 149°, descritto precedentemente da uno di noi come *acido metilfumarammico* è dunque l' *acido metilmaleinammico* isomerico con quello descritto dai signori Körner e Menozzi.

Il risultato sopra ottenuto ci condusse quindi a ripetere la preparazione con anidride maleica delle immidi descritte come *etilfumarimmide* e *benzilfumarimmide* e degli acidi ad esse corrispondenti, da noi descritti come derivati fumarici, fondandoci sul fatto che nella decomposizione con potassa forniscono acido fumarico.

A nostro discarico bisogna tener presente che solo dopo il lavoro della etilfumarimide (1887-1888) comparvero le osservazioni della trasformazione dei derivati maleinici in fumarici colla potassa, avendo Anschütz (1890) osservato che l'acido maleinammico, mentre viene saponificato dagli alcali in soluzione diluita con formazione di acido maleico, dà invece acido fumarico per azione della potassa alcoolica (¹).

III. *Azione dell'anidride maleica sull'etilamina.*

Facendo agire a freddo etilamina ed anidride maleica in quantità equimolecolari e sciolte rispettivamente in alcool assoluto e nel benzolo anidro si ottiene una sostanza ben cristallizzata, bianca che sciolta in alcool acquoso caldo, si separa col raffreddo in piccole laminette fusibili a 126°.

(¹) Annalen **259**, p. 138.

È poco solubile in acqua fredda e nell'etere, insolubile nel benzolo, si scioglie bene in acqua calda ed in alcool, le soluzioni hanno reazione acida.

Eccone i risultati analitici:

Sortanza gr. 0,2223, CO^2 gr. 0,4062, H^2O gr. 0,1262.

Ed in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^9NO^3$
C=	49,83	50,34
H=	6,30	6,29

Determinazione di azoto:

Gr. 0,2280 di sostanza dettero cc. 19,5 di azoto a 12° e 754 mm., corrispondenti a cc. 18,61 a 0° e 760 mm.=gr. 0,02337 di N.

Ed in 100 parti:

	trovato	calcolato
N=	10,2	9,79

Una determinazione di grandezza molecolare col metodo di Beckmann in soluzione alcoolica dette i seguenti risultati:

1ª Determ.	Sost.	gr.	0,2899	Solvente gr. 18,5179.
2ª »	»	»	0,6537	
3ª »	»	»	1,0618	

	trovato			calcolato per $C^6H^9NO^3$
	I.	II.	III.	
Peso molecolare	147	148,2	149	143

Sciolto in acido acetico glaciale addiziona facilmente bromo anche a freddo. In soluzione acquosa neutra dà con $AgNO^3$ un precipitato bianco microcristallino che alla luce lentamente imbrunisce. Si scioglie inalterato negli idrati alcalini a freddo e riprecipita saturando le soluzioni con acido cloridrico.

Come il corrispondente derivato metilico viene a caldo decomposto dalla potassa in soluzione concentrata ed anche dalla barite con svolgimento di etilamina. Saturando le soluzioni alcaline con acido cloridrico, dopo completa eliminazione della base, si ottiene nel primo caso acido fumarico, nel secondo acido maleico.

Le determinazioni analitiche sopra riferiti sono sufficienti per

caratterizzare questo composto come *acido etilmaleinammico* e per considerarlo identico a quello già descritto da uno di noi come *acido etilfumarammico.*

Riscaldando in bagno ad olio questo composto in una piccola storta e mantenendo la temperatura fra 180 e 200°, distilla insieme ad acqua una sostanza oleosa che cristallizza col raffreddamento nel collettore.

Il nuovo prodotto ricristallizzato dal benzolo caldo fonde a 45°,5. Svolge anche a temperatura ordinaria vapori irritanti.

È poco solubile in acqua, solubilissimo in etere ed alcool. Si scioglie a freddo con colorazione rossa negli alcali caustici: dalle soluzioni alcaline saturate con acido cloridrico, si ricava l' *acido etilmaleinammico* sopra descritto. Presenta infine caratteri identici al composto ottenuto per distillazione del malato acido di *etilammina* a cui venne attribuita la costituzione di *etilfumarimmide*, mentre in vista della sua provenienza dall' acido sopra descritto, deve essere considerato come *etilmaleinimide.*

La sua composizione venne anche confermata da una determinazione di azoto fatta col metodo Kieldhal.

Sostanza gr. 0,2420;

$H^2SO^4 \frac{N}{10}$ impiegato cc. 25

NaOH " " " 5

H^2SO^4 saturato da NH^3 cc. 20

Azoto corrispondente gr. 0,0280.

Ed in parti centesimali:

	trovato	calcolato per $C^6H^7NO^2$
N=	11,57	11,20

IV. *Azione dell'anidride maleica sulla benzilammina.*

Nelle condizioni sopra riferite, la benzilammina reagisce pure energicamente sull'anidride maleica dando un composto cristallino. Il prodotto grezzo si purifica facilmente cristallizzandolo dall'alcool diluito.

È in piccoli cristalli laminari lucenti fusibili a 138°, poco solu-

bili in acqua fredda, più solubili a caldo, facilmente in alcool ed etere, quasi insolubili nel benzolo.

Esso presenta, oltre gli stessi caratteri fisici, la stessa composizione dell'acido descritto da uno di noi [1] sotto il nome di *acido benzilfumarammico.*

Eccone infatti i risultati analitici :

Gr. 0,2322 di sostanza dettero gr. 0,5501 di CO^2 e gr. 0,1170 di H_2O.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{11}NO^3$
C=	64,61	64,39
H=	5,60	5,36

Determinazione acidimetrica :

Sostanza gr. 0,2928;

Soluzione NaOH (1 cc. = gr. 0,037 NaOH) cc. 15,55:

NaOH corrispondente gr. 0,057535.

Ed in 100 parti :

	trovato	calcolato
NaOH	19,64	19,51

Determinazione crioscopica :

Sostanza gr. 0,4285;

Acido acetico gr. 25,1011;

Abbassamento medio 0^0,2.

Peso molecolare	Trovato	203,96
	Teorico	205

Dall'insieme dei fatti riferiti si deduce che l'acido descritto deve assere considerato come *acido benzilmaleinammico.*

A conferma di ciò venne riscaldato in una piccola storta in bagno ad olio al disopra del suo punto di fusione. Verso 150^0 comincia a svolgere acqua ed a temperatura superiore distilla una sostanza oleosa che si rapprende poi in massa cristallina, liberamente rossa.

Questo prodotto ricristallizzato più volte dall' alcool bollente è

[1] Rend. Accad. Lincei vol. VII, pag. 465.

in cristalli bianchi splendenti, spesso aggruppati fusibile a 67°,5. Lasciando evaporare lentamente la soluzione alcoolica all' aria, si ottengono cristalli più sviluppati triclini, identici a quelli della sostanza descritta come *benzilfumarimmide* da uno di noi.

Una determinazione di azoto col metodo di Kieldhal dette i seguenti risultati :

Sostanza gr. 0,3111;

$H^2SO^4 \frac{N}{10}$ impiegato cc. 25,0

NaOH „ „ „ 8,5

H^2SO^4 „ saturato da NH^3 cc. 17,5

Azoto corrispondente gr. 0,02450.

Ed in parti centesimali :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^9NO^2$
N=	7,88	7,48

Resta quindi dimostrato che la sostanza fusibile a 67°,5, ottenuta distillando il malato acido di benzilamina è *benzilmaleinimide*. Questa imide può anche ottenersi dall'acido corrispondente facendovi agire a freddo il cloruro di acetile, mentre le precedenti immidi grasse anche con cloruro di acetile diluito nel benzolo, forniscono altri prodotti resinosi e molto colorati.

L'*acido benzilmaleinamico* addiziona facilmente bromo in soluzione acetica. Il bromocomposto si separa dalla soluzione acetica in prismi bianchi, lucenti, fusibili verso 80°.

Sciolto in alcool assoluto e saturata la soluzione alcoolica con acido cloridrico secco, se ne ottiene facilmente l' *etere etilico* che, cristallizzato dall'etere si presenta in lamine sottili e aggruppate fusibili a 140-141°.

Uno di noi continua lo studio dei composti che si ottengono per azione dell' anidride maleica sopra altre ammine aromatiche e di ciò riferirà in una prossima pubblicazione.

Napoli. Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università. Febbraio 1896.

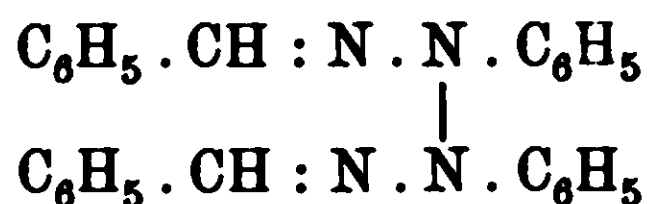
Ricerche sui prodotti di ossidazione degli idrazoni.

I. Ossidazione del benzalfenilidrazone;

di G. MINUNNI ed E. RAP.

Per ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica uno di noi [1] ottenne tempo fa una sostanza gialla, ben cristallizzata, fusibile a 180°, che all'analisi diede numeri corrispondenti alla formola $C_{26}H_{22}N_4$. H. v. Pechmann [2] trovò in seguito che questo prodotto di ossidazione si forma anche per trattamento del benzalfenilidrazone con nitrito di amile in soluzione eterea e per azione dell'aldeide benzoica sulla nitrosofenilidrazina. Recentemente poi H. Ingle e H. H. Mann [3] ottennero l'identica sostanza trattando l'idrazone dell'aldeide benzoica con jodio ed etilato sodico in soluzione eterea. In quest'ultima reazione si forma contemporaneamente un corpo fusibile a 208°, che i chimici inglesi considerano come uno stereoisomero dell'osazone del benzile.

Al prodotto di ossidazione del benzalfenilidrazone uno di noi attribuì la formula di struttura

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array}$$

che fu poi accettata da H. v. Pechmann, il quale diede al sudetto prodotto il nome di *dibenzaldifenilidrotetrazone* [4].

Gli studî sui prodotti di ossidazione degli idrazoni furono continuati in questo laboratorio. Noi ci siamo occupati specialmente del benzalfenilidrazone ed abbiamo trovato che esso fornisce non uno ma tre prodotti di ossidazione, due dei quali sono isomeri fra di loro e capaci di subire delle trasformazioni chimiche interessanti. Sul meccanismo di queste trasformazioni e sulla costituzione dei composti che ne risultano, non è stata fatta ancora piena luce, pur

(1) Gazz. chim. ital., t. XXII, parte II, 228.
(2) Berichte, XXVI, 1045.
(3) Journ. of. the chem. Society, 1895, 606.
(4) Berichte, XXVII, 2920.

nondimeno, per ragioni di priorità, crediamo opportuno, dopo le pubblicazioni di v. Pechmann e di Ingle e Mann, comunicare i risultati finora ottenuti.

Ed anzitutto dobbiamo rettificare le inesattezze, in cui sono incorsi i sullodati chimici a proposito del punto di fusione del dibenzaldifenilidrotetrazone.

Secondo H. v. Pechmann questo corpo fonde a 190° e non già a 180°, come aveva osservato uno di noi. Evidentemente v. Pechmann non lesse il lavoro originale pubblicato in questa Gazzetta (l. c.): ivi è detto, che la sostanza fonde con decomposizione a 180° *in un bagno precedentemente riscaldato*, e così è realmente. Ma nella fusione il dibenzaldifenilidrotetrazone si trasforma, come noi abbiamo trovato, in un composto isomero che fonde a temperatura più elevata e si differenzia dall'idrotetrazone anche per le sue proprietà chimiche. Provvisoriamente chiameremo questa sostanza *deidrobenzalfenilidrazone*.

In un bagno riscaldato precedentemente a 200° circa il dibenzaldifenilidrotetrazone fonde a 180-181° con sviluppo di gas e viene lanciato con violenza nella parte superiore del tubicino, ove immediatamente si solidifica. Quando si riscalda lentamente, la trasformazione nell'isomero avviene egualmente fra 175-180°, ma non è preceduta dalla fusione, anzi l'alterazione che subisce la massa in queste condizioni di esperienza, nel momento in cui ha luogo la trasposizione molecolare, è appena visibile. Continuando a riscaldare, il deidrobenzalfenilidrazone formatosi fonde fra 185 e 190°, ma questo non è che il punto di fusione del prodotto grezzo; il deidrobenzalfenilidrazone puro fonde verso 198-200°.

Ingle e Mann non si accorsero neppure essi della trasformazione, che subisce l'idrotetrazoue per azione del calore; essi trovarono per il deidrobenzalfenilidrazone grezzo il punto di fusione 186°, che erroneamente attribuirono all'idrotetrazone.

In una nota successiva uno di noi descriverà altre esperienze ora in corso, da cui risulta che anche i prodotti di ossidazione di altri idrazoni sono in grado di subire analoghe trasformazioni per azione del calore.

Abbiamo inoltre osservato che il deidrobenzalfenilidrazone si forma anche direttamente dall'idrazone dell'aldeide benzoica. Ossidando quest'ultimo con ossido giallo di mercurio in soluzione cloroformica

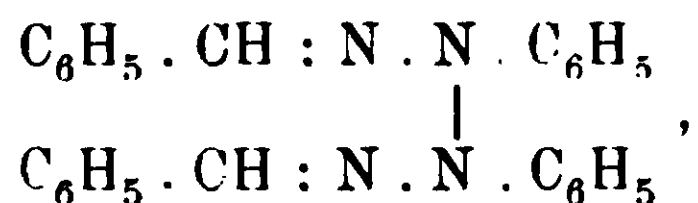
più o meno concentrata, si ottiene costantemente un miscuglio di deidrobenzalfenilidrazone e di dibenzaldifenilidrotetrazone. Operando invece con ossido di mercurio in soluzione cloroformica molto diluita, oppure in soluzione eterea, si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone.

H. v. Pechmann ossidando l' idrazone dell' aldeide benzoica con nitrito di amile ottenne soltanto l'idrotetrazone. Appena egli pubblicò la sua nota, noi ripetemmo l' esperienza e constatammo che in questa reazione si formano invece tre prodotti, cioè l'idrotetrazone, il deidrobenzalfenilidrazone, che noi avevamo fin d'allora ottenuto per le vie suindicate, ed un terzo composto ossigenato. Su quest' ultimo però non abbiamo potuto fare uno studio accurato, perchè si forma in piccolissima quantità e non fu ottenuto allo stato di chimica purezza.

La formazione del deidrobenzalfenilidrazone nella reazione fra l'idrazone dell' aldeide benzoica ed il nitrito di amile è stata constatata anche da Ingle e Mann, ma questi chimici non fanno alcun cenno del terzo prodotto di ossidazione, che noi siamo riusciti ad isolare.

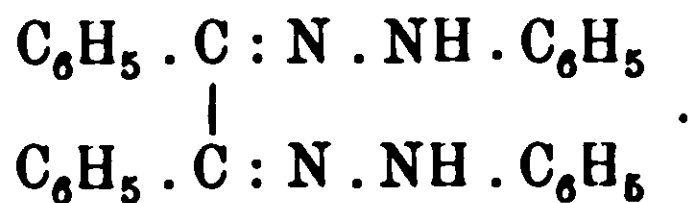
Per quanto riguarda le proprietà chimiche dei due isomeri, noi ci siamo occupati per ora principalmente del loro comportamento col cloruro di benzoile.

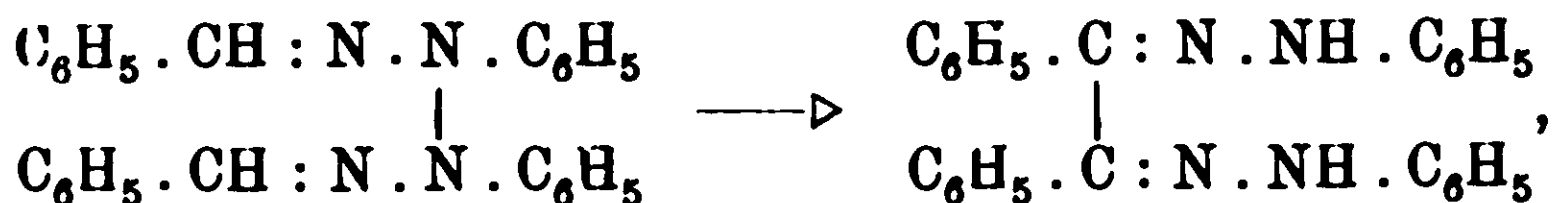
Il dibenza'difenilidrotetrazone,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array},$$

pur non contenendo idrogeno immidico, reagisce, come noi abbiamo constatato, con grande facilità col cloruro di benzoile, dando un miscuglio di diversi corpi. Ma il prodotto principale della reazione, che noi abbiamo ottenuto chimicamente puro e che fonde a 211-213°, non è un derivato benzoilico. All' analisi esso diede numeri corrispondenti alla formola $C_{14}H_{10}N$. Su questo composto, cui molto probabilmente compete una formola doppia di quella suindicata, non abbiamo ancora fatto uno studio profondo; abbiamo però osservato un fatto importante, che contribuirà certamente a chiarire la sua costituzione.

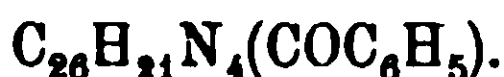
Secondo le nostre esperienze la sostanza fusibile a 211-213° si

forma anche per azione del cloruro di benzoile sul β-osazone del benzile (p. di f. 225°)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \end{array} .$$

Molto probabilmente nella reazione fra il cloruro di benzoile e l'idrotetrazone si formerà dapprima, per trasposizione molecolare

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\;\, | \\ C_6H_5 . CH : N . N . C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \\ \quad\quad\;\, | \\ C_6H_5 . C : N . NH . C_6H_5 \end{array} ,$$

l'osazone del benzile, che in una seconda fase fornisce col cloruro di benzoile la sostanza fusibile a 211-213°. In favore di questa interpretazione parla la proprietà, che ha l'idrotetrazone, di trasformarsi in benzileosazone (punto di fusione 225°) per azione della potassa alcoolica ([1]).

Il deidrobenzalfenilidrazone, riscaldato con cloruro di benzoile a 100°, fornisce anch'esso il composto fusibile a 211-213°, però in soluzione benzolica oppure per l'azione diretta del cloruro di benzoile a 95-97° fornisce come prodotto principale un composto anch'esso ben cristallizzato e fusibile a 173°. Avendo tentato di cristallizzare quest'ultimo corpo dall'alcool bollente, abbiamo constatato che esso si trasforma in un nuovo prodotto fusibile a 186°, che ha la composizione di un derivato monobenzoilico dalla formola

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5).$$

La sostanza fusibile a 173° non è stata ancora analizzata, non avendo potuto riprepararla per mancanza di materiale. È probabile che ad essa competa anche la formola suindicata di un derivato monobenzoilico e che per l'azione dell'alcool subisca semplicemente una trasposizione molecolare.

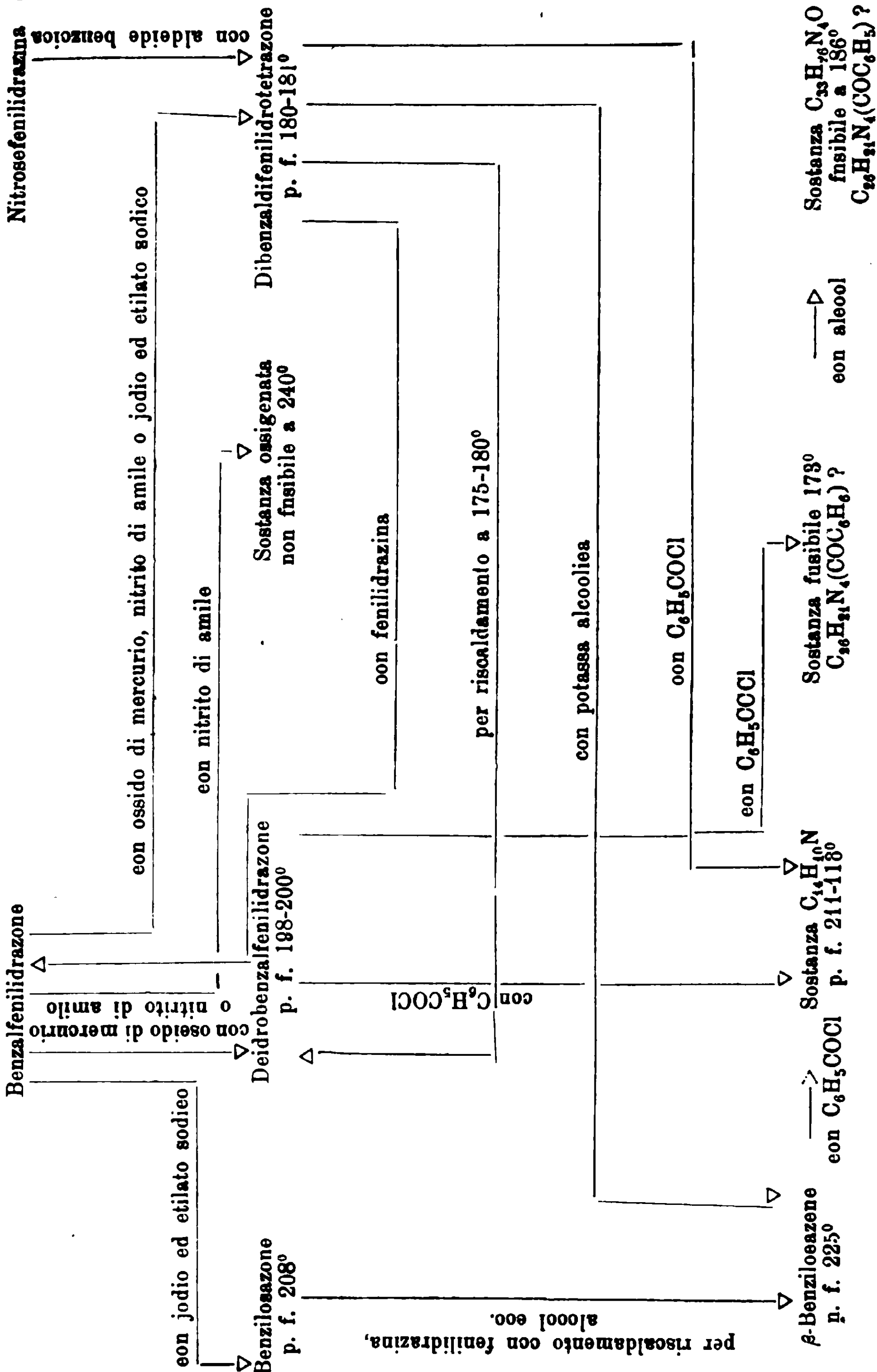
Uno di noi ha già in corso altre esperienze dirette a chiarire la costituzione dei prodotti di ossidazione del benzalfenilidrazone e dei loro derivati. Le ricerche saranno estese anche ad altri idrazoni ([2]).

([1]) Journ. of the chem. Society 1895, 611.

([2]) In base alla presente pubblicazione ed al fatto che il primo idrotetrazone, il dibenzaldifenilidrotetrazone, fu scoperto da me in questo laboratorio, prego i chimici di volermi lasciare ancora per qualche tempo lo studio dei prodotti di ossidazione degli idrazoni.

Minunni.

Nella seguente tabella sono riunite le trasformazioni, che abbiamo precedentemente accennate.

DESCRIZIONE DELLE ESPERIENZE.

I. *Ossidazione del benzalfenilidrazone con ossido giallo di mercurio.*

1° *In soluzione cloroformica.* — Alla soluzione di 20 gr. di idrazone in 450 gr. di cloroformio [1] si aggiunsero in una volta 40 gr. di ossido di mercurio, e si riscaldò il tutto a ricadere a b. m., evitando l'ebullizione tumultuosa. L'ossidazione cominciò immediatamente. Dopo due ore di riscaldamento l'ossido parve completamente ridotto; se ne aggiunsero altri 20 gr. e si continuò il riscaldamento ancora per due ore. Dopo il raffreddamento si decantò la soluzione cloroformica colorata in bruno intenso e si lavò ripetutamente con cloroformio l'ossido di mercurio, decantando ogni volta il cloroformio di lavaggio, che fu unito alla soluzione primitiva. Dopo molte ore di riposo si separò dalla soluzione cloroformica una sostanza in aghi gialli, che fu filtrata, ricristallizzata dal benzolo bollente e riconosciuta al suo punto di fusione per dibenzaldifenilidrotetrazone.

Dal filtrato, ridotto a b, m. a piccolo volume, si separò rapidamente una sostanza granulosa, cristallina, di color grigio, che fu lavata sul filtro con etere, spremuta fra carta e ricristallizzata da un miscuglio di benzolo ed alcool. Si ebbero così degli aghi sottili quasi bianchi, che avevano il punto di fusione del deidrobenzalfenilidrazone. Una nuova quantità di dibenzaldifenilidrotetrazone fu ottenuta, estraendo con benzolo bollente l'ossido di mercurio, che aveva servito all'ossidazione. Da 20 gr. di idrazone si ebbero in media 7 gr. di deidrobenzalfenilidrazone ed un grammo di dibenzaldifenilidrotetrazone.

Operando nel modo suindicato, ma in soluzione più diluita (per es. gr. 20 di idrazone in gr. 900 di cloroformio), si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone.

2° *In soluzione eterea* l'ossidazione del benzalfenilidrazone avviene rapidamente anche a temperatura ordinaria. La reazione in queste condizioni è più netta, e non si ha quella quantità enorme di prodotti resinosi, la cui formazione è inevitabile, quando si opera in

[1] La soluzione giallognola dell'idrazone in cloroformio, lasciata a sè per alcuni minuti, si colora intensamente in rosso violetto; questo colore scompare immediatamente per aggiunta di ossido di mercurio.

soluzione cloroformica. Però con etere si ottiene esclusivamente deidrobenzalfenilidrazone; la concentrazione della soluzione non esercita in questo caso nessuna influenzá sull'andamento della reazione.

II. *Ossidazione del benzalfenilidrazone con nitrito di amile.*

L'azione del nitrito di amile sull' idrazone dell' aldeide benzoica è molto più rapida di quella dell'ossido di mercurio. Per preparare i prodotti di ossidazione noi ci serviamo esclusivamente del nitrito di amile, potendosi con questo reagente operare su grandi quantità di sostanza.

Il solvente più adatto in questo caso è l' etere, in cui il dibenzaldifenilidrotetrazone è meno solubile del deidrobenzalfenilidrazone. Bisogna però evitare che quest' ultimo corpo si separi dalla soluzione eterea insieme all'idrotetrazone, perchè la separazione delle due sostanze è un'operazione che presenta qualche difficoltà. Dopo numerosi tentativi abbiamo trovato conveniente operare nel seguente modo.

In un litro circa di etere anidro si sospendono 75 gr. di idrazone, si aggiungono 75 gr. di nitrito di amile, si unisce il pallone ad un refrigerante ascendente e si riscalda a b. m. Pochi minuti dopo che l' etere entra in ebullizione, tutto l' idrazone si scioglie e subito comincia a separarsi il dibenzaldifenilidrotetrazone, la cui quantità aumenta rapidamente. Dopo circa 4 ore di riscaldamento si lascia la massa in riposo per un paio di ore, si filtra e si lava la sostanza raccolta sul filtro con etere. Concentrando il filtrato insieme all' etere di lavaggio a b. m., si separa già a caldo il deidrobenzalfenilidrazone, che dopo il raffreddamento vien filtrato, lavato sul filtro con alcool, indi trattato con alcool bollente per liberarlo dalle materie resinose e finalmente ricristallizzato da un miscuglio di benzolo ed alcool.

Il dibenzaldifenilidrotetrazone grezzo contiene piccole quantità del suo isomero, che viene facilmente eliminato per cristallizzazione dal benzolo bollente, in cui l'idrotetrazone è meno solubile.

Da 75 gr. di idrazone si ottengono dopo le cristallizzazioni in media 10 gr. di idrotetrazone e 30 gr. di deidrobenzalfenilidrazone.

Le ultime acque eteree e l'alcool di lavaggio del deidrobenzal-

fenilidrazone contengono il terzo prodotto di ossidazione, di cui abbiamo già parlato precedentemente. Per separarlo dal deidroidrazone vien trattato un paio di volte con benzolo bollente, in cui è quasi insolubile, indi ricristallizzato dall'alcool acquoso.

III. *Proprietà ed analisi dei tre prodotti di ossidazione.*

Dibenzaldifenilidrotetrazone. — La sostanza cristallizza in aghi sottili di un bel giallo canarino. È quasi insolubile in alcool ed etere anche a caldo, poco solubile a caldo in benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale; il miglior solvente è il benzolo. Il comportamento della sostanza all'azione del calore fu già descritto (vedi pag. 442).

Due porzioni di prodotto ottenute in preparazioni diverse diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2904 di sostanza fornirono gr. 0,8506 di anidride carbonica e gr. 0,1533 di acqua.

II. 0,2197 di sostanza diedero cc. 28,7 di azoto misurati alla temperatura di 27° e alla pressione di 762 mm.

III. gr. 0,2986 di sostanza diedero cc. 38,3 di azoto misurati alla temperatura di 27° e alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C_{26}=312	80,0	79,8	—	—
H_{22}= 22	5,6	5,8	—	—
N_4 = 56	14,4	—	14,4	14,2
390	100,0			

Il dibenzaldifenilidrotetrazone, a differenza del suo isomero, non fornisce aldeide benzoica, quando viene trattato con acido cloridrico bollente.

Deidrobenzalfenilidrazone.—È pochissimo solubile nell'alcool bollente e nell'etere, poco nell'acido acetico glaciale e nel benzolo freddo; si scioglie bene a caldo nel benzolo e nel cloroformio. Vien purificato per ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di benzolo ed alcool: alla soluzione della sostanza in benzolo caldo si aggiunge a poco a poco alcool fino ad incipiente cristallizzazione, si riscalda

di nuovo per alcuni minuti all'ebullizione e si filtra; per raffreddamento il composto cristallizza in aghi incolori, sottili, più o meno lunghi. All'aria ed anche nell' essiccatore ad acido solforico i cristalli ingialliscono leggermente. Riscaldata lentamente, la sostanza fonde senza decomporsi a 198-200^0; riscaldando rapidamente, il punto di fusione può innalzarsi fino a 205^0.

La sostanza diede all'analisi numeri corrispondenti alla formola $C_{26}H_{22}N_4$.

I. gr. 0,2516 di sostanza fornirono gr. 0,7400 di anidride carbonica e gr. 0,1345 di acqua.

II. gr. 0,4379 di sostanza fornirono gr. 1,2885 di anidride carbonica e gr. 0,2295 di acqua.

III. gr. 0,3117 di sostanza diedero cc. 39,6 di azoto, misurati alla pressione di 765 mm. e alla temperatura di 25^0.

IV. gr. 0,2753 di sostanza fornirono cc. 35,9 di azoto, misurati alla pressione di 761 mm. e alla temperatura di 25^0,5.

V. gr. 0,4265 di sostanza fornirono gr. 1,2535 di anidride carbonica e gr. 0,2193 di acqua.

VI. gr. 0,2888 di sostanza fornirono gr. 0,8503 di anidride carbonica e gr. 0,1535 di acqua.

VII. gr. 0,2919 di sostanza diedero cc. 38,2 di azoto, misurati alla pressione di 763 mm. e alla temperatura di 26^0,5.

VIII. gr. 0,2647 di sostanza diedero cc. 33,7 di azoto, misurati alla pressione di 767 mm. e alla temperatura di 27^0.

IX. gr. 0,3178 di sostanza diedero cc. 41 di azoto, misurati alla temperatra di 27^0 e alla pressione di 766 mm.

In 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C	80,2	80,2	—	—	80,1	80,2	—	—	—
H	5,9	5,8	—	—	5,7	5,9	—	—	—
N	—	—	14,3	14,5	—	—	14,5	14,2	14,3

	calcolato per $C_{26}H_{22}N_4$
C	80,00
H	5,60
N	14,40

Le analisi I a IV furono fatte con sostanza ottenuta per ossi-

dazione dell' idrazone con ossido giallo di mercurio in soluzione eterea, nelle analisi V a IX impiegammo sostanza proveniente dall'ossidazione con nitrito di amile.

Per azione dell'acido cloridrico diluito bollente il deidrobenzalfenilidrazone si sdoppia in aldeide benzoica ed una base molto alterabile all'aria.

Sostanza ossigenata. — Si forma come prodotto secondario nell'ossidazione del benzalfenilidrazone con nitrito di amile. È quasi insolubile in benzolo, solubile invece in alcool bollente, da cui cristallizza in granellini od in aghi, che non fondono a 240°. Si forma in così piccola quantità che non ci fu possibile ottenerla allo stato di chimica purezza; diamo perciò con riserva i seguenti risultati dell'analisi :

I. gr. 0,0729 di sostanza fornirono gr. 0,1976 di anidride carbonica e gr. 0,0352 di acqua.

II. gr. 0,0920 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto, misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione di 764 mm.

In 100 parti :

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	73,9	—
Idrogeno	5,4	—
Azoto	—	14,3

La sostanza si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione bruna, mentre le soluzioni del dibenzaldifenilidrotetrazone, come pure quella dell'idrazone dell'aldeide benzoica, sono colorate intensamente in azzurro. A 70-80° la sostanza ossigenata si scioglie facilmente nell'acido acetico glaciale con sviluppo di vapori nitrosi.

IV. *Trasformazione del dibenzaldifenilidrotetrazone in deidrobenzalfenilidrazone.*

Per chiarire la natura della sostanza che si forma per azione del calore sul dibenzaldifenilidrotetrazone, riscaldammo lentamente in un bagno di acido solforico munito di agitatore alcuni grammi di idrotetrazone entro tubi da saggio contenenti ciascuno un grammo circa di sostanza. Verso 160° la massa divenne quasi nera, e fuse

in gran parte verso 175°. Raggiunta la temperatura di 180°, togliemmo i tubi dal bagno e raffreddammo rapidamente il liquido oleoso, che si rapprese in una massa compatta, amorfa, friabile. Questa fu polverizzata, indi trattata ripetutamente con alcool bollente; rimase indisciolta una polvere grigia, cristallina, che fu cristallizzata da un miscuglio caldo di benzolo ed alcool fino a punto di fusione costante. La sostanza cristallizzava in aghi sottili, quasi bianchi, fusibili a 203-205°; la sua identità col deidrobenzalfenilidrazone venne confermata dai seguenti risultati dell'analisi :

I. gr. 0,2960 di sostanza fornirono gr. 0,8733 di anidride carbonica e gr. 0,1565 di acqua.

II. gr. 0,2901 di sostanza diedero cc. 38,5 di azoto, misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di 764 mm.

In 100 parti :

	calcolato per	trovato	
	$C_{26}H_{22}N_4$	I.	II.
Carbonio	80,0	80,4	—
Idrogeno	5,6	5,8	—
Azoto	14,4	—	14,4

V. *Azione del cloruro di benzoile sul β-benzilosazone e sul dibenzaldifenilidrotetrazone.*

Il *β-benzilosazone* (p. di f. 225°) fu preparato secondo le indicazioni di Pickel ([1]), riscaldando per parecchie ore a b. m. fino alla ebullizione la soluzione alcoolica del benzile con un eccesso di cloridrato di fenilidrazina.

Riscaldammo per parecchie ore 10 gr. di osazone con circa 22 grammi di cloruro di benzoile in un bagno di acqua salata bollente. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, versammo il liquido bruno in acqua, cui aggiungemmo del carbonato potassico. Precipitò un olio nero, pesante, che dopo molte ore di riposo si rapprese in una massa resinosa semisolida, che stemperata nell'alcool fornì una sostanza grigia, cristallina, la quale fu purificata trattandola dapprima con alcool bollente, indi ricristallizzandola da un miscuglio bollente di benzolo ed alcool fino a punto di fusione costante.

([1]) Annalen, 232, 230.

La sostanza diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2296 di sostanza fornirono gr. 0,7339 di anidride carbonica e gr. 0,1172 di acqua.

II. gr. 0,2248 di sostanza fornirono gr. 0,7187 di anidride carbonica e gr. 0,1113 di acqua.

III. gr. 0,3153 di sostanza diedero cc. 21 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. e alla temperatura di 25°.

IV. gr. 0,4074 di sostanza fornirono cc. 27,1 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. e alla temperatura di 25°.

In 100 parti:

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	87,2	87,2	—	—
Idrogeno	5,6	5,5	—	—
Azoto	—	—	7,5	7,5

Questi numeri conducono alla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$ per la quale si calcola:

C_{14} =	168	87,5 %
H_{10} =	10	5,2 "
N =	14	7,3 "
	192	100,0

La nuova sostanza è quasi insolubile in alcool bollente, facilmente solubile in cloroformio ed in benzolo caldo. Da un miscuglio di benzolo ed alcool cristallizza in laminette bianche di splendore madreperlaceo fusibili a 211,5-212°,5.

Il dibenzaldifenilidrotetrazone reagisce col cloruro di benzoile più energicamente del β-benzilosazone.

Riscaldammo anche in questo caso in bagno di acqua salata bollente, e purificammo il prodotto grezzo nel modo suindicato. Il prodotto della reazione aveva tutte le proprietà della sostanza ottenuta dall'osazone; riscaldate nello stesso bagno, le due sostanze fusero contemporaneamente a 211,5-212°,5.

L'analisi del prodotto ottenuto dall'idrotetrazone diede anche numeri corrispondenti alla formola $(C_{14}H_{10}N)_x$.

I. gr. 0,1640 di sostanza fornirono gr. 0,5261 di anidride carbonica e gr. 0,0831 di acqua.

II. gr. 0,1128 di sostanza diedero gr. 0,3630 di anidride carbonica e gr. 0,0569 di acqua.

III. gr. 0,2940 di sostanza fornirono cc. 20 di azoto alla pressione di 762 mm. ed alla temperatura di 18°.

In 100 parti :

	calcolato per $(C_{14}H_{10}N)x$	I.	II.	III.
Carbonio	87,5	87,5	87,7	—
Idrogeno	5,2	5,6	5,6	—
Azoto	7,3	—	—	7,8

Dall' alcool di lavaggio dalla sostanza fusibile a 211,5-212°,5 proveniente dall' idrotetrazone ottenemmo in piccola quantità un miscuglio di altre sostanze, che fondono a temperatura più bassa e che non furono ulteriormente studiate. Dal prodotto della reazione fra l'osazone ed il cloruro di benzoile non potemmo isosare altro che la sostanza fusibile a 211,5-212°,5.

Riscaldando il dibenzaldifenilidrotetrazone con cloruro di benzoile a b. m. a 95-97°, si ebbe come prodotto principale una sostanza bianca ben cristallizzata fusibile a 177-179°. Trattando poi l'idrotetrazone con cloruro di acetile, ottenemmo una sostanza cristallina fusibile anch' essa a 178-179°. Queste due sostanze, che molto probabilmente sono identiche fra di loro, saranno sottoposte ad un esame accurato, non appena avremo preparato nuova quantità di materiale.

VI. *Azione del cloruro di benzoile sul deidrobenzalfenilidrazone.*

Il deidrobenzalfenilidrazone reagisce molto energicamente col cloruro di benzoile. Riscaldando il miscuglio dei due corpi in un bagno di acqua salata bollente, si ha ben presto una massa liquida bruna, che in seguito diventa verdastra; verso la fine della reazione, quando lo sviluppo di acido cloridrico sta per cessare, il liquido acquista un colore azzurrognolo. Per trattamento con soluzione di carbonato sodico si ottiene una massa resinosa nera, da cui non ci fu possibile ricavare sostanza cristallina.

Operando alla temperatura di 100°, potemmo isolare dal prodotto

grezzo, in gran parte resinificato, una piccola quantità di sostanza bianca cristallina, che dopo ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di benzolo ed alcool fondeva a 212-213°. Evidentemente questa sostanza è identica a quella che si forma dall'osazone del benzile e dal dibenzaldifenilidrotetrazone per azione del cloruro di benzoile.

In un altro senso procede la reazione quando si riscalda il miscuglio di deidrobenzalfenilidrazone (10 gr.) con cloruro di benzoile (21 gr. circa) a b. m. a temperatura più bassa.

Lo sviluppo dell' acido cloridrico incomincia di già verso 85° e diviene abbondante a 95-97°. Si riscaldò per circa un'ora a questa temperatura, si raffreddò poscia rapidamente e si versò il liquido denso in molta acqua, cui si aggiunse carbonato potassico. Dopo alcuni giorni di riposo l'olio nero si rapprese in una massa semisolida resinosa, che venne stemperata con alcool freddo. Si ebbe cosi una polvere cristallina grigia, che, precipitata con molto alcool dalla soluzione benzolica concentrata, fuse senza decomporsi a 168-170°; questo punto di fusione si innalzò per ripetute precipitazioni con alcool fino a 173°. Osservammo che la sostanza cristallizzava bene dall' alcool bollente, e scegliemmo perciò questo solvente per purificare il prodotto grezzo. Essendo però la sostanza pochissimo solubile anche a caldo, si faceva bollire per un pajo d'ore a ricadere con molto alcool, si distillava gran parte del solvente, si filtrava a caldo e si trattava la parte rimasta indisciolta con nuovo alcool bollente. Per raffreddamento delle soluzioni alcooliche si ebbero diverse porzioni di sostanza cristallina, che fondevano tutte alla stessa temperatura. La cristallizzazione dall'alcool non aveva alterato sensibilmente l' aspetto della sostanza, che si presentava in cristalli aghiformi, splendenti e quasi bianchi. Ma il punto di fusione dimostrò che era avvenuta una trasformazione chimica; infatti la sostanza che fondeva, come abbiamo detto, senza alterarsi a 173° in un liquido limpido e trasparente, fuse dopo la cristallizzazione dall'alcool bollente a 186-188° in un liquido nero e opaco; questo punto di fusione non s' innalzò per ulteriori cristallizzazioni.

L'analisi della sostanza fusibile a 186-188° diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,2178 di sostanza fornirono gr. 0,6416 di anidride carbonica e gr. 0,1062 di acqua.

II. gr. 0,2771 di sostanza diedero cc. 27,1 di azoto misurati alla pressione di 763 mm. e alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	trovato	
	I.	II.
Carbonio	80,3	—
Idrogeno	5,4	—
Azoto	—	11,5

Questi numeri conducono alla formola di un derivato monobenzoilico del deidrobenzalfenilidrazone

$$C_{26}H_{21}N_4(COC_6H_5),$$

per la quale si calcola per cento:

C_{33}	= 396	80,16
H_{26}	= 26	5,27
N_4	= 56	11,33
O	= 16	3,24
	494	100,00

La sostanza fusibile a 173° non fu ancora analizzata per mancanza di materiale. Come abbiamo già osservato, è molto probabile che anch'essa sia un derivato monobenzoilico, e che per l'azione dell'alcool avvenga soltanto una trasposizione molecolare. Abbiamo osservato che in certe condizioni la trasformazione avviene anche per azione dell'alcool a temperatura ordinaria. Una porzione di prodotto proveniente dall'azione diretta del cloruro di benzoile sul deidrobenzalfenilidrazone fu ricristallizzata dal solo benzolo caldo, indi ridisciolta in benzolo; nella soluzione benzolica fredda si versò dell'alcool lasciando che i liquidi si mescolassero lentamente. Dopo qualche tempo si separarono delle laminette bianche, splendenti che fondevano a 171-172°. Questa sostanza, seccata all'aria, fu ridisciolta in benzolo, e la soluzione quasi fredda *fu versata in molto alcool;* si ebbero in questo caso delle laminette, che non fondevano più a 171°, bensì irregolarmente fra 173-183° annerendosi

profondamente, il che prova che la sostanza erasi in gran parte trasformata.

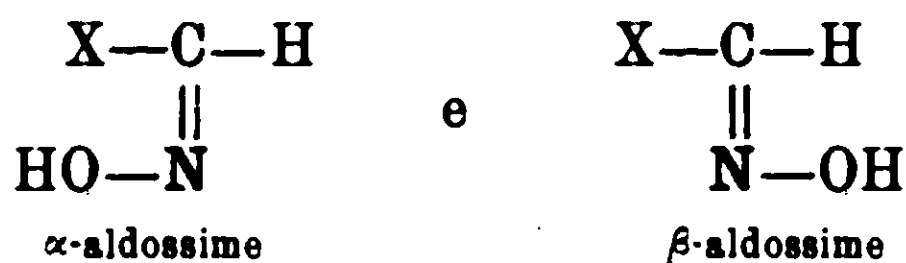
Palermo, Istituto Chimico della R. Università.

Nuove ricerche sulla trasformazione delle α-aldossime in nitrili;

di G. MINUNNI e D. VASSALLO.

Le belle ricerche di A. Hantzsch [1] hanno, come è noto, dimostrato che i derivati acetilici delle β-ossime per azione dei carbonati alcalini si sdoppiano nettamente, già a temperatura ordinaria, in acido acetico e nitrili, e che le α-acetilossime isomere nelle stesse condizioni non forniscono nitrili, ma rigenerano semplicemente le α-ossime. Questi fatti sono di grande importanza, perchè furono logicamente considerati come una prova dell' esattezza delle formolo stereochimiche

$$\begin{array}{c} X-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} X-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

α-aldossime β-aldossime

che, secondo la teoria di Hantzsch e Werner, competono alle aldossime isomere.

La trasformazione delle α-ossime in nitrili fu effettuata molti anni addietro da Lach [2], il quale ottenne benzonitrile riscaldando l'α-benzaldossima da sola oppure in presenza di anidride acetica. Ma in queste reazioni, come fece giustamente osservare Hantzsch, è possibile che per l'azione del calore l'α-benzaldossima si trasformi dapprima nell'isomero β, e che questo in una seconda fase fornisca il nitrile.

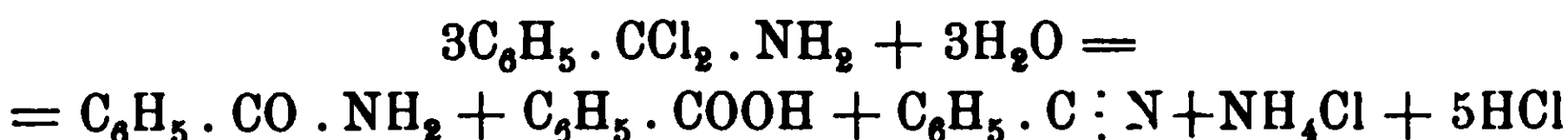
Esperienze descritte da uno di noi in una memoria pubblicata in questa Gazzetta (t. XXII, II, 174 e 191) hanno però dimostrato,

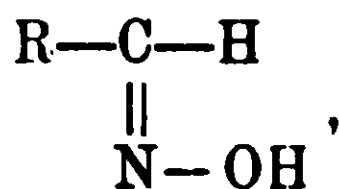
(1) Berichte **24**, 13 e 36.
(2) Berichte **17**, 1571.

come si possa ottenere il nitrile da un'α-ossima operando a temperatura ordinaria ed in condizioni, in cui la trasformazione dell'α-ossima nel suo isomero non sembra possibile. Risulta da quelle esperienze, che l'α-benzoilbenzaldossima, trattata in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso secco a temperatura ordinaria, si sdoppia quantitativamente in benzonitrile ed acido benzoico, e che risultato analogo si ottiene sottoponendo allo stesso trattamento l'α-acetilbenzaldossima. Fu inoltre osservato, che lasciando in riposo per molti giorni in tubi chiusi a temperatura ordinaria una soluzione eterea di α-acetilbenzaldossima saturata a -10^0 con acido cloridrico gassoso secco, si forma, per azione dell'idracido sul benzonitrile proveniente dallo sdoppiamento dell' acetilossima, il prodotto di addizione

$$C_6H_5 . CCl_2 . NH_2 ,$$

che trattato con acqua fornisce acido benzoico, benzammide e benzonitrile, secondo l'equazione seguente:

$$3C_6H_5 . CCl_2 . NH_2 + 3H_2O =$$
$$= C_6H_5 . CO . NH_2 + C_6H_5 . COOH + C_6H_5 . C \vdots N + NH_4Cl + 5HCl$$

In base a questi fatti uno di noi ([1]) sollevò dei dubbi sull'esattezza delle formole geometriche attribuite alle ossime isomere da Hantzsch e Werner. Secondo la teoria di questi chimici l'eliminazione dell' acqua e la trasformazione diretta in nitrile è possibile soltanto nelle β-ossime

$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ N-OH \end{matrix} ,$$

in cui l' idrogeno e l' ossidrile si trovano in posizione corrispondente ([2]). Ma nelle reazioni studiate da uno di noi il benzonitrile si forma, secondo il nostro modo di vedere, direttamente dai derivati dell'α-benzaldossima. La possibilità che questi corpi, prima di reagire, si trasformino in derivati della β-ossima, è, secondo

([1]) Gazz. chim. ital., t. XXII, II, 191.

([2]) Berichte **23**, 26.

noi, inammissibile, perchè si opera non solo a bassa temperatura, ma anche in presenza di acido cloridrico, che ha, come è noto, la proprietà di trasformare i derivati acetilici e benzoilici delle β-ossime in quelli delle α-ossime. Così, trattando la β-benzaldossima con cloruro di benzoile, oppure con cloruro di acetile, si ottengono i derivati dell'α-benzaldossima; trattando con acido cloridrico gassoso l'acetil-β-benzaldossima già formata (ottenuta con anidride acetica), avviene istantaneamente la trasformazione in acetil-α-benzaldossima.

Ci è sembrato opportuno estendere ai derivati benzoilici di altre α-aldossime le ricerche eseguite da uno di noi sull'α-acetil- e sull'α-benzoilbenzaldossima.

In questa nota esponiamo i risultati delle nuove esperienze.

I. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-m-nitrobenzaldossima.*

Questo derivato fu preparato secondo le indicazioni di G. Minunni e G. Corselli [1] e fu purificato cristallizzandolo dall'alcool bollente, dal quale si separa in aghi o laminette fusibili a 161°. Si sospesero per la reazione 5 gr. di sostanza in circa 500 cc. di etere assoluto, in cui si fece gorgogliare acido cloridrico gassoso secco fino a rifiuto, raffreddando con sale e neve ed impedendo all'umidità di penetrare nel pallone contenente la sostanza.

Avvenuta la saturazione, il matraccio fu tolto dal miscuglio frigorifero e messo in comunicazione con una boccia di Woulff contenente acido solforico; questa disposizione permetteva l'uscita dell'eccesso di acido cloridrico e nello stesso tempo impediva all'umidità di penetrare nel pallone. Dopo circa quattro giorni il composto benzoilico si sciolse completamente, ed in seguito lungo le pareti del matraccio incominciarono a deporsi dei cristalli aghiformi e prismatici. Si svaporò la maggior parte dell'etere in corrente di aria secca e poi si trattò il rimanente con una soluzione diluita di carbonato sodico, raffreddando il tutto con sale e neve. Seccata con cloruro di calcio la soluzione eterea, si svaporò il solvente a bagno maria e, come residuo, si ebbe una sostanza bianca, cristallina, mista a tracce di un corpo oleoso di odore aromatico.

(1) Gazz. chim. ital. XXII, II, 171.

I cristalli furono sparsi su lastra porosa e poi ricristallizzati dall'acqua bollente, da cui per raffreddamento si separarono aghi bianchi, sottili. Questo composto è il m-nitrobenzonitrile, come è provato dal punto di fusione 117° e dalle analisi.

I. gr. 0,1210 di sostanza fornirono gr. 0,2508 di anidride carbonica e gr 0,0327 di acqua.

II. gr. 0,2006 di sostanza diedero cc. 32,5 di azoto, misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 766,5.

In 100 parti:

		calcolato per	trovato	
		$C_6H_4(NO_2)CN$	I.	II.
C_7 =	84	56,74	56,51	—
H_4 =	4	2,70	3,00	—
N_2 =	28	18,92	—	18,7
O_2 =	32	21,64	—	—
	148	100,00		

Saponificato con potassa il nitrile fornì l'acido m-nitrobenzoico, che dall'acqua calda si separò in laminette bianche fusibili a 139°

II. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-cuminaldossima.*

Per preparare questo derivato fu mescolata la soluzione eterea dell'ossima (gr. 10) con quella del cloruro di benzoile (gr. 8,8). La reazione avvenne con sviluppo di calore, che fu moderato immergendo il recipiente in acqua; dopo pochi minuti il liquido si rapprese in una poltiglia cristallina. Si svaporò il solvente alla pompa, si spremette il residuo fra carta e si purificò il prodotto per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. Si ebbero lunghi aghi bianchi, fusibili a 125-126°.

L'analisi di questo prodotto diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2312 di sostanza diedero gr. 0,6461 di anidride carbonica e gr. 0,1353 di acqua.

II. gr. 0,2833 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto, misurati alla temperatura di 29° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per	trovato	
	$C_6H_4(C_3H_7)CH:NOCOC_6H_5$	I.	II.
C_{17}=204	76,42	76,18	—
H_{17}= 17	6,37	6,50	—
N = 14	5,25	—	5,22
O_2 = 32	11,96	—	—
267	100,00		

La soluzione eterea di questo composto fu saturata con acido cloridrico gassoso secco a circa —10°. Lo sdoppiamento avviene facilmente, perchè il composto è solubile in etere. Dopo tre giorni di riposo si trattò con carbonato sodico; svaporato l'etere a bagno maria, si ebbe un olio colorato leggermente in giallo, in seno al quale si osservava una piccola quantità di sostanza cristallina, che fu eliminata per filtrazione alla pompa. L'olio distillò in grandissima parte a 239-241° e diede all'analisi cifre corrispondenti alla formola del cumonitrile.

I. gr. 0,1315 di sostanza diedero gr. 0,3974 di anidride carbonica e gr. 0,0914 di acqua.

II. gr. 0,2706 di sostanza diedero cc. 22,8 di azoto, misurati alla temperatura di 13° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per	trovato	
	$C_6H_4(C_3H_7)CN$	I.	II.
C_{10}=120	82,76	82,42	—
H_{11}= 11	7,59	7,71	—
N = 14	9,65	—	9,6
145	100,00		

Bollito con potassa caustica il cumonitrile si decompone assai lentamente; la saponificazione avviene più facilmente, se lo si fa bollire con acido solforico diluito. Nel trattamento si ebbe acido cuminico, che dall'acqua bollente si separò in laminette fusibili a 116-117°.

III. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-anisaldossima.*

La benzoil-α-anisaldossima fu preparata secondo le indicazioni di Minunni e Corselli ([1]). Ottenemmo anche noi dall'alcool bollente laminette bianche, splendenti, fusibili a 109-110°.

Questo corpo ben secco fu trattato con acido cloridrico gassoso nel modo già descritto. Passati sei giorni, si saturò la soluzione eterea con carbonato sodico, si svaporò il solvente, e si ebbe una sostanza oleosa, che per raffreddamento si rapprese in massa cristallina. Il prodotto grezzo fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall' acqua bollente. Si ebbero aghi bianchi, lunghi, fusibili a 59-60°.

L'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,5912 di anidride carbonica e gr. 0,1072 di acqua.

II. gr. 0,2414 di sostanza diedero cc. 23 di azoto, misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

		calcolato per $CH_3O . C_6H_4 . CN$	trovato I.	trovato II.
C_8 =	96	72,18	72,17	—
H_7 =	7	5,26	5,33	—
N =	14	10,52	—	10,7
O =	16	12,04	—	—
	133	100,00		

Per saponificazione con potassa il nitrile fornì acido anisico fusibile a 184°.

IV. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-salicilaldossima.*

Preparammo la salicilaldossima aggiungendo 15 gr. di cloridrato di idrossilammina, sciolti in pochissima acqua, ad una soluzione alcoolica di 20 gr. di aldeide salicilica ed alcalinizzando con carbonato sodico. Si fece riposare il tutto per 24 ore, indi l' ossima fu precipitata con acqua ed estratta con etere. Per preparare il

([1]) Gazz. chim. ital. XXII, II, 164

derivato benzoilico impiegammo l'ossima grezza. Trattammo come al solito gr. 10 di ossima con gr. 10,24 di cloruro di benzoile in soluzione eterea e dopo alcune ore svaporammo il solvente alla pompa. La massa cristallina fu spremuta fra carta e purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso bollente fino a punto di fusione costante, che è 114,5-115°.

L'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,1524 di sostanza fornirono gr. 0,388 di anidride carbonica e gr. 0,0658 di acqua.

II. gr. 0,3327 di sostanza diedero cc. 17,3 di azoto, misurati alla temperatura di 16° ed alla pressione di mm. 757.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_4(OH)CH:NOCOC_6H_5$	trovato I.	II.
C_{14}=168	69,71	69,42	—
H_{11}= 11	4,56	4,79	—
N = 14	5,81	—	6,03
O_3 = 48	19,92	—	—
241	100,00		

La benzoil-α-salicilaldossima fornisce con acido cloridrico gassoso acido benzoico e salicilonitrile. Si operò come al solito. Il nitrile purificato per cristallizzazione dal benzolo fondeva a 97-98° ed aveva tutte le proprietà descritte da Tiemann (1) e Spilker (2).

All'analisi ebbimo i risultati seguenti :

I. gr. 0,2335 di sostanza diedero gr. 0,6052 di anidride carbonica e gr. 0,1100 di acqua.

II. gr. 0,3264 di sostanza fornirono cc. 32,5 di azoto, misurati alla temperatura di 12° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_4(OH)C:N$	trovato I.	II.
C_7 = 84	70,59	70,6	—
H_5 = 5	4,20	5,2	–
N = 14	11,76	—	11,8
O = 16	13,45	—	—
119	100,00		

(1) Berichte **20**, 3082.
(2) „ **22**, 2771.

V. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-furfuraldossima.*

H. Goldschmidt ed E. Zanoli [1] hanno mostrato che, trattando il furfurolo con una soluzione alcalina di idrossilammina, si formano contemporaneamente l' α- e la β-furfuraldossima, che si possono separare per ripetute cristallizzazioni frazionate dalla ligroina.

Noi abbiamo trattato il miscuglio delle due ossime fusibile fra 45° e 65° con cloruro di benzoile in soluzione eterea. Operando in in soluzione concentrata, la reazione avviene immediatamente; anzi si svolge calore, e si separa una sostanza aghiforme, la quale, dopo l' evaporazione completa del solvente a temperatura ordinaria, fu spremuta fra carta, indi ricristallizzata frazionatamente dall'alcool acquoso bollente, da cui per raffreddamento si separarono larghe lamine bianche. Si ebbero tre porzioni, che fondevano esattamente a 138-138°,5 ed avevano la composizione del derivato benzoilico della furfuraldossima.

L'analisi diede infatti i risultati seguenti :

I. gr. 0,1211 di sostanza fornirono gr. 0,296 di anidride carbonica e gr. 0,0469 di acqua.

II. gr. 0,2111 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto, misurati alla temperatura di 12° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per $C_4H_3O.CH:NO.COC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{12}=144	66,98	66,6	—
H_9 = 9	4,18	4,3	—
N = 14	6,51	—	6,8
O_3 = 48	22,33	—	—
215	100,00		

Pel punto di fusione questo derivato deve essere ritenuto come una sostanza unica, ed in base ai fatti finora noti deve essere considerato come il derivato dell'α-furfuraldossima. È noto infatti che trattando le β-ossime con i cloruri acidi si ottengono i derivati delle α-ossime.

[1] Berichte 25, 2573.

Nell'azione del cloruro di benzoile sul miscuglio di α- e β-furfuraldossima si formerà probabilmente un miscuglio di benzoil-α-e benzoil-β-furfuraldossima, ma quest'ultima, per l'azione dell'acido cloridrico che si produce nella reazione, si trasformerà immediatamente nell'α-derivato.

Il prodotto fusibile a 138°, saponificato con idrato sodico in soluzione di alcool acquoso per riscaldamente a bagno maria, fornì acido benzoico ed un corpo cristallino che dalla ligroina si separò in lunghi aghi bianchi, fusibili fra 49 e 57°. Alla stessa temperatura fonde secondo Goldschmidt e Zanoli un miscuglio di parti eguali di α- e β-furfuraldossima.

Il derivato benzoilico da noi ottenuto, trattato nel modo già descritto con acido cloridrico gassoso secco, si sdoppia in modo normale, fornendo acido benzoico ed un olio che bolle a 145° ed ha tutti i caratteri del furfuronitrile.

VI. *Esperienze con la propilaldossima.*

Trattando l'ossima, preparata secondo le indicazioni di J. Petraczek, con la quantità equimolecolare di cloruro di benzoile in soluzione eterea concentrata, si forma immediatamente, con sviluppo di calore, una sostanza oleosa, densa, giallognola, che si raccoglie sul fondo del recipiente e che non cristallizza nè per lungo riposo, nè per raffreddamento con sale e neve. Questa sostanza è, senza dubbio, il derivato benzoilico della propilaldossima.

Per studiare l'azione dell'acido cloridrico, sciogliemmo 7 gr. di propilaldossima in circa 300 cc. di etere assoluto, aggiungemmo la quantità calcolata (1 mol.) di cloruro di benzoile e dopo alcune ore saturammo la soluzione a —10° con acido cloridrico gassoso secco. La sostanza oleosa, separatasi per l'aggiunta del cloruro, si trasformò, dopo il trattamento con acido cloridrico, in una massa bianca, semisolida, aderente, la quale dopo circa dieci giorni di riposo era quasi completamente scomparsa. Saturato completamente l'acido cloridrico sciolto nell'etere con soluzione di carbonato sodico, si seccò la soluzione eterea con cloruro di calcio, indi si distillò il solvente a b. m. rimase un olio giallo, misto ad un corpo cristallino che fu separato per filtrazione alla pompa. Questo

fondeva grezzo verso 160^0 con decomposizione e non fu ulteriormente studiato, perchè ottenuto in piccolissima quantità.

L'olio fu sottoposto alla distillazione a fuoco nudo; passò quasi tutto fra 80 e 120^0; in seguito distillarono piccole quantità di cloruro di benzoile e di acido benzoico. La porzione bollente fra 80^0 e 120^0 era costituita in gran parte da propionitrile che per ripetute rettificazioni fu ottenuto allo stato puro col punto di ebollizione $97-98^0$.

I fatti comunicati in questa nota dimostrano, che lo sdoppiamento dei derivati acidi delle α-ossime in acido organico e nitrile per azione dell' acido cloridrico secco a temperatura ordinaria è una reazione generale, che può essere rappresentata con la seguente equazione :

$$R.CH:NO.CO.R = R.C:N + R.COOH .$$

In base ai risultati delle nostre esperienze si puo perciò affermare, che tanto dalle α-, quanto dalle β-ossime si possono ottenere nitrili a *temperatura ordinaria.* Differente è soltanto il mezzo, con cui si riesce ad effettuare questa trasformazione, e cioè per i derivati (acetilici o benzoilici) della serie α impiegando l' acido cloridrico secco, per quelli della serie β i carbonati alcalini. Per conseguenza la trasformazione in nitrile non potrà più considerarsi, a nostro modo di vedere, come un metodo per determinare la configurazione delle aldossime, neppure nel caso, in cui si riuscisse a conciliare le formolo stereochimiche attribuite da Hantzsch e Werner alle aldossime coi fatti da noi osservati, secondo i quali anche le α-ossime possono fornire nitrili senza trasformarsi prima negli isomeri della serie β.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università.

Il coefficiente di compressibilità degli idrocarburi C_nH_{2n+2};

nota di A. BARTOLI.

(*Giunta il 16 marzo 1896*).

I. Nel 1884, a Firenze, il Prof. Stracciati ed io volendo fare uno studio completo delle diverse proprietà fisiche di una stessa classe di liquidi, i quali presentassero una analogia nella composizione, e volendo mettere in atto un nostro divisamento, di studiare cioè quelle proprietà sopra le stesse porzioni di liquidi acciocchè le piccole impurità che esse per avventura contenessero, si facessero ugualmente sentire in tutte le determinazioni, scegliemmo gli idrocarburi C_nH_{2n+2} del petrolio di Pensilvania, i quali per gli studî classici del Pelouze e del Cahours ([1]) presentavano in quell'epoca la serie più completa di composti omologhi che offrir ci si potesse alle nostre ricerche.

Quelli idrocarburi furono da noi estratti da molti quintali di petrolio grezzo di Pensilvania, sottoposto a successivi trattamenti con l'acido solforico, dipoi con l' acido nitrico, ecc., ed infine con lunghissima serie di distillazioni frazionate sul sodio, fino ad ottenere dei liquidi aventi un punto costante di ebullizione e la densità del vapore corrispondente alla formola: riuscimmo così a possedere campioni da 200 e 600 grammi di tutti gli idrocarburi, a partire da quello $C_{15}H_{12}$ fino al $C_{17}H_{36}$.

Nella memoria da noi pubblicata nel 1884 (Atti della R. Accademia dei Lincei, 1884, riprodotta nel Nuovo Cimento, Pisa 1884 e negli Annales de Chimie et de Physique Parigi, 1885) studiammo la dilatabilità termica, le costanti capillari, l' indice di rifrazione, il coefficiente di attrito, il potere induttore specifico elettrico, la conduttività elettrica e il calore specifico sotto pressione costante, giungendo ai seguenti resultati:

" *Negli idrocarburi di C_nH_{2n+2} allo stato liquido, col crescere del-*
" *l'indice* n *e perciò anche col crescere del peso molecolare.*

" 1° *Decrescono regolarmente i coefficienti medii di dilatazione*
" *fra 0^0 e $+30^0$, e così pure quelli medii tra 0^0 e la temperatura*
" *di ebullizione.*

([1]) Annales de Chimie et de Physique, 4ª S., t. I, pag. 1, 1864.

" 2° *Le costanti di capillarità* a^2 *ed* a *misurate alla tempera-*
" *tura ordinaria vanno continuamente crescendo : (questo fatto con-*
" *traddice ed annulla regola 7ª che il signor Wilhelmy aveva dato*
" *come generale).*

" 3° *I coefficienti di attrito alla temperatura di 23° crescono*
" *rapidamente e con molta regolarità.*

" 4° *L'indice assoluto di rifrazione, misurato pel raggio D cre-*
" *sce regolarmente.*

" 5° *Non conducono affatto la corrente elettrica.*

" 6° *Hanno poteri induttori specifici che seguono la regola di*
" *Maxwell* ".

Infine stabilimmo la regola seguente :

" 7° *Il calore specifico sotto pressione costante dei diversi idro-*
" *carburi* C_nH_{2n+2} *allo stato liquido ed alla medesima temperatura*
" *è uguale per tutti* ".

Questa ultima regola da noi allora stabilita, fu più tardi (cioè nel 1886) confermata dal Chiar.mo Prof. R. Schiff e da lui estesa agli eteri $C_nH_{2n+2}O$, (vedasi Gazzetta chimica, Palermo 1886, vol. XVI, pag. 262).

Interrotte quelle esperienze, per cause indipendenti dalla nostra volontà le ho potute riprendere soltanto ora impiegando le stesse porzioni di idrocarburi, conservati con molta cura entro tubi saldati alla lampada.

Le proprietà fisiche da me ora prese in esame sono state principalmente la compressibilità e il calore specifico sotto volume costante.

In questa prima comunicazione riferirò :

I. i resultati relativi alla compressibilità.

II. L'apparecchio da me adoperato per la misura dei coefficienti di compressibilità è lo stesso che serve per determinare il coefficiente di pressione esterna dei termometri (vedasi la figura a pag. 28 nella memoria del Guillaume, " Etudes thermometriques, T. V., parte I dei Travaux et memoires du Bureau international des poids et mesures) " : soltanto che in luogo del termometro a mercurio si disponeva il piezometro [1].

[1] Il piezometro aveva il tubo capillare lungo 80 centimetri e perfettamente calibrato: il tubo fu scelto tra un centinajo di tubi capillari, abbastanza buoni : le differenze di sezione nei diversi punti non superavano $\frac{1}{690}$ e potevano perciò trascurarsi.

L'apparecchio essendo mantenuto a temperatura costante ed uguale a quella dell'ambieute (col mezzo di un grande bagno ad acqua), si fissava la posizione del menisco entro il tubo capillare, col mezzo di un eccellente microscopio munito di filo orizzontale, mobile entro due guide verticali col mezzo di una eccellente vite micrometrica avente il passo di $^1/_4$ di millimetro ed in cui le divisioni del disco davano direttamente il *micron;* mentre in pari tempo si leggeva la pressione barometrica H : poscia si estraeva l' aria e si girava la vite micrometrica finchè il filo del microscopio riuscisse tangente al menisco notando la rotazione della vite (coll'approssimazione di un micron [1] e la tenzione dell'aria rimasta : per ultimo si faceva rientrare l'aria e si notava di bel nuovo la posizione del menisco la quale generalmente non aveva variato, oppure soltanto di qualche micron.

Questo ciclo di operazioni si ripeteva un bel numero di volte, avendo cura che la pressione residua fosse uguale in tutte le rarefazioni, e fosse sufficientemente grande pei liquidi molto volatili: del resto, come è noto, per la legge di Stefan [2] l'evaporazione entro un tubo capillare può rendersi piccola quanto si vuole, col crescere convenientemente la lunghezza del tubo capillare al disopra del menisco, e mi assicurava che l'effetto della evaporazione fosse trascurabile, col fatto che il liquido tornava al livello iniziale col ristabilirsi della pressione.

Queste due semplici misure di lunghezza, cioè *quella della variazione di livello e l' altro della corrispondente variazione di pressione* eseguite sull'acqua e sopra un altro liquido permettono subito di determinare il coefficiente di compressibilità del liquido.

Infatti siano l ed l' la variazione di livello del liquido e dell'acqua corrispondente ad una variazione di pressione di una atmo-

[1] Il microscopico trasportabile col mezzo di robusta vite micrometrica, fu costruito in modo inappuntabile dalla *officina* di Ginevra. La vite era da me stata studiata accuratamente.

[2] Si può anche innestare al piezometro, con un po' di tubo di gomma, un tubo di vetro capillare ricurvato ad U e lungo quanto il tubo piezometrico.

La legge stabilita dallo Stefan per la evaporazione entro i tubi capillari (Stefan, Versuche über die Verdampsung (nei Sitrb. der K. Akad des Wissensch. Bd. LXVIII, Vienna 1873) fu da me verificata sperimentalmente nel 1876 (Bartoli, " Sulla evaporazione nei tubi capillari; nella Rivista scientifico industriale ", Firenze 1877).

sfera, q e q' i coefficienti di compressibilità del liquido e dell'acqua alla temperatura dell'esperienza K il coefficiente di compressibilità del vetro, V il volume dell'acqua e del liquido e p la variazione di pressione :

Sarà

$$pv(q - K) = Al$$

(1)

$$pv(q' - K) = Al'$$

onde

$$q = \frac{l}{l'}(q' - K) + K$$

Per K ho accettato il valore

$$K = 0,00000220$$

dato dall'Amagat, e per l'acqua alla temperatura di $+22^0,6$

$$q = 0,00004550$$

(Compara Landolt, Physikalisch-Chemische Tabellen, Berlin 1894, pag. 269 e Pagliani Vicentini, Nuovo Cimento, Pisa 1884 e Torino 1890).

Come riprova del metodo, ho determinato il coefficiente di compressibilità del toluene puro (del Kalbaum da me ridistillato) e ho trovato a $+20^0$ il numero *0,0000873* mentre il Pagliani e Palazzo (Atti della R. Acc. dei Lincei 1883 e Landolt, l. c.) trovarono alla stessa temperatura $q = 0,0000876$: per l'alcool a 99,8 $^0/_0$ fornito dal Kahlbaum ho ottenuto (alla temp. di 18^0) il valore q=0,0001104, mentre il Routgen (vedi Landolt, l. c.) dà per l'alcool dello stesso titolo ed (alla temp. di $+17^0,5$) il valore q = 0,0001102 quasi identico a quello da me trovato.

III. Riporto ora i dati di esperienze che mi hanno servito pel calcolo dei coefficienti di compressibilità.

Acqua : Temperatura $+ 22^0,6$.

Pressione atmosferica H=755,0 mm. Pressione residua h=55,0 mm. H—h=700 mm.

Furono eseguite venti misure di spostamento del menisco: gli spostamenti S sono espressi in *micron* :

(1) S =	4060	(11) S =	4068
	4066		4066
(3)	4068	(13)	4066
	4067		4064
(5)	4074	(15)	4070
	4071		4067
(7)	4064	(17)	4066
	4068		4066
(9)	4070	(19)	4062
(10)	4070	(20)	4070

Valore medio di S S=4067,0 micron

onde si deduce l'abbassamento l corrispondente all'aumento di pressione di un'atmosfera

$$l = 4067,0 \times \frac{760}{700} = 4416,0 .$$

Idruro di caproilo C_6H_{14}. Densità a zero 0,6950. Bolle a $+68^0$. Temperatura dell'esperienza $+22^0,2$.

H = 754,1 mm. h = 95,1 mm. H—h=659 mm.

Valori di S.

(1)	13930 μ	(6)	13901
(2)	13900	(7)	13875
(3)	13908	(8)	13885
(4)	13910	(9)	13920
(5)	13880	(10)	13904

Valore medio S = 13901,2 μ.

Se ne deduce

$$l = 13901,2 \times \frac{760}{659} = 16030,2$$

e pel coefficiente di compressibilità

$$q = \frac{l}{l'}(q' - K) + K = \frac{16030,2}{4416,0} \times 0,0000433 + 0,00000220$$

$$q = 0,0001592 .$$

Idruro di enantilo C_7H_{16} : bolle a $+93^0$. Densità a $0^0=0,7328$. Temperatura del liquido $+22^06$.

$H = 749,0$ mm. $h = 49,0$ mm. $H-h=700$ mm.

Valori di S.

(1)	12400 μ	(6)	12412
(2)	12410	(7)	12410
(3)	12420	(8)	12408
(4)	12406	(9)	12396
(5)	12394	(10)	12410

Valor medio di S = 12406,6

onde $l = 12406,6 \times \frac{760}{700} = 13470,0$ e $q = 0,00013410.$

IV. Nella tabella seguente sono riuniti i valori del coefficiente di compressibilità degli idrocarburi studiati. Insieme ho riportato il coefficiente di dilatazione termica a zero gradi, il coefficiente di attrito e l'indice di refrazione pel raggio D_t e il potere induttore specificico, misurati sugli stessi campioni di liquido.

Formula	Temperatura di ebullizione	Densità a zero	Coefficiente di compressibilità presso alla temperatura di $+23^0$
C_6H_{14}	$+68^0$	0,6950	*0,0001592*
C_7H_{16}	$+93^0$	0,7328	*0,0001341*
C_8H_{18}	$+117^0$	0,7463	*0,0001214*
C_9H_{20}	$+137^0$	0,7624	*0,0001125*
$C_{10}H_{22}$	$+160^0$	0,7711	*0,0001054*
$C_{11}H_{24}$	$+181^0$	0,7817	*0,0000974*
$C_{12}H_{26}$	$+199^0$	0,7915	*0,0000917*
$C_{13}H_{28}$	$+219^0$	0,8017	*0,0000874*
$C_{14}H_{30}$	$+238^0$	0,8130	*0,0000827*
$C_{15}H_{32}$	$+260^0$	0,8224	*0,0000787*
$C_{16}H_{34}$	$+280^0$	0,8287	*0,0000754*

Sul calore specifico a volume costante degli idrocarburi C_nH_{2n+2} dei petroli di Pensilvania;

nota di A. BARTOLI ed E. STRACCIATI.

(*Giunta il 16 marzo 1896*).

Molti anni or sono determinammo le principali costanti fisiche per gli idrocarburi C_nH_{2n+2} dei petroli e pubblicammo i resultati in una lunga memoria conteuuta negli Atti della R. Accademia dei Lincei (1).

I liquidi allora con tanta cura e fatica da noi preparati si conservarono per adoperarli nello studio di altre proprietà; e ora uno di noi (2) ha studiato la compressibilità di questi liquidi determinando con gran cura il coefficiente di compressibilità di ciascuno di essi alla temperatura di circa 23°.

Questo dato, unito agli altri che già conoscevamo, rende possibile di calcolare il calorico specifico a volume costante; noi abbiamo eseguito questo calcolo e ne diamo i resultati in questa breve Nota.

Come già facemmo nel calcolo analogo per l'acqua (3), ci siamo valsi della nota formula di Thomson

$$c = C - \frac{T}{E}\,\frac{10336}{K_t}\,\frac{(v_o\,\delta_t)^2}{v_t}$$

dove :

c rappresenta il calore specifico a volume costante,

C rappresenta il calorico specifico a pressione costante,

K_t il coefficiente di compressibilità,

v_o il volume specifico a 0^0 del liquido,

(1) Bartoli e Stracciati, " Le proprietà fisiche degli idrocarburi $CnH2n+2$ dei petroli ". Atti della R. Accademia dei Lincei, serie 3ª, vol. XIX, 1883 - 1884: Gazz. chim. 1884; Annales de Physique et de Chemie; Paris 1884.

(2) Bartoli, " Sul coefficiente di compressibilità degli idrocarburi $CnH2n+2$ ". Rendiconti del R. Istituto Lombardo, dicembre 1895.

(3) Bartoli e Stracciati, " Il calore specifico dell'acqua sotto volume costante ". Rendiconti del R. Istituto Lombardo; Gazz. chim. 1885 e Nuovo Cimento, 3ª serie, vol. XXXVI, anno 1894.

v_t il volume specifico alla temperatura t,

δ_t il coefficiente di dilatazione termica alla temperatura t,

$T = 273 + t$, la temperatura assoluta,

E l'equivalente dinamico della calorìa.

Il coefficiente di compressibilità pei vari idrocarburi è stato determinato a temperature comprese fra $+22^0$ e $+24^0$; il calore specifico da noi determinato abbiamo ammesso fosse quello vero a $+23^0$ (ciò poteva farsi, perchè le temperature alle quali fu misurato erano appunto intorno 18 e 20^0) ed abbiamo calcolato alla temperatura di 23^0 il coefficiente di dilatazione ed il volume specifico di ciascun liquido, coi dati della memoria citata, per rappresentare la densità in funzione della temperatura.

Nella tavola seguente sono riuniti tutti i dati che hanno servito al calcolo, ed i valori del calore specifico a volume costante, nonchè il rapporto fra i due calori specifici [1].

" *Mentre il calorico specifico a pressione costante è, ad una me-*
" *desima temperatura, sensibilmente lo stesso pei vari idrocarburi*
" C_nH_{2n+2}, *quello a volume costante va crescendo col crescere del peso*
" *molecolare, o con la complessità della formula dello idrocarburo;*
" *ed il rapporto* $\frac{C}{c}$ *dei due calori specifici cresce regolarmente col*
" *decrescere del peso molecolare (o della complessità della formula dello*
" *idrocarburo), rimanendo sempre inferiore al valore 1,41 che quel*
" *rapporto raggiunge nei gaz* „.

[1] Ben s'intende che i calori specifici sono riferiti al calore specifico vero dell' acqua a $+15^0$, come abbiamo fatto in tutte le nostre memorie posteriori al 1888.

Formula	T	Coefficiente di compress. a +23° K_t	log v_0	log v_t	Coefficiente di dilatazione a +23° δ_t	C calore specifico a pressione costante	*c* calore specifico a volume costante	$\frac{C}{c}$
C_6H_{14}	296	0,0001592	$\bar{3}$,1580	$\bar{3}$,1708	0,001452	0,5042	0,3719	1,355
C_7H_{16}	296	0,0001341	$\bar{3}$,1350	$\bar{3}$,1467	0,001227	0,4842	0,3776	1,282
C_8H_{18}	296	0,0001214	$\bar{3}$,1271	$\bar{3}$,1380	0,001155	0,5111	0,4084	1,251
C_9H_{20}	296	0,0001125	$\bar{3}$,1178	$\bar{3}$,1284	0,001115	0,5015	0,4003	1,252
$C_{10}H_{22}$	296	0,0001054	$\bar{3}$,1129	$\bar{3}$,1226	0,001074	0,5058	0,4065	1,244
$C_{11}H_{24}$	296	0,0000974	$\bar{3}$,1070	$\bar{3}$,1163	0,001023	0,5032	0,4069	1,236
$C_{12}H_{26}$	296	0,0000917	$\bar{3}$,1015	$\bar{3}$,1130	0,001002	0 5065	0,4102	1,234
$C_{13}H_{28}$	296	0,0000874	$\bar{3}$,0960	$\bar{3}$,1048	0,000974	0,4987	0.4039	1,233
$C_{14}H_{30}$	296	0,0000827	$\bar{3}$,0899	$\bar{3}$,0986	0,000933	0,4997	0.4090	1,221
$C_{15}H_{32}$	296	0,0000787	$\bar{3}$,0849	$\bar{3}$,0932	0,000907	0,4991	0,4099	1,217
$C_{16}H_{34}$	296	0,0000754	$\bar{3}$,0816	$\bar{3}$,0893	0,000855	0,4964	0,4142	1,198

Sulla scelta dell'unità di calore;

nota di A. BARTOLI.

(Giunta il 16 marzo 1896).

Recentemente è stata sollevata la questione della scelta dell'unità termica : il dottor Joly suggerisce di assumere come unità il calor latente di un grammo di vapor d'acqua alla pressione normale; il signor Spencer Pickering propone la quantità di calore necessario a fondere un grammo di ghiaccio a zero; il signor Griffiths (¹) vorrebbe impiegata la parola *therm* per indicare la quantità di calore necessario perchè 1 grammo di acqua ad una temperatura iniziale compresa fra $+10^0$ e $+20^0$ si riscaldi di un grado misurato col termometro ad azoto del Bureau internazionale. Essendo stata domandata da diversi colleghi la mia opinione a proposito di tale scelta, credo soddisfare a tal gentile domanda colla presente nota.

Io ritengo che si dovrebbero escludere tutte le misure di calore specifico dell'acqua fatte prima dei lavori termometrici del Bureau internazionale di pesi e misure di Sèvres. Si può per altro dare un certo peso a quelle posteriori in cui gli autori abbiano avuto cura di confrontare i loro termometri con quelli in vetro duro dell'Ufficio centrale di Sèvres, oppure quando fu fatto un accurato confronto col termometro ad aria tenendo conto degli spostamenti di zero, quantunque questi spostamenti (in termometri quali li costruiva Baudin dieci anni or sono, od il fu Geissler di Bonn) variano assai da termometro a termometro, come io ho potuto provare. Nella tavola seguente sono riportati alcuni degli spostamenti dello zero, il cui studio fu da me continuato per due anni intieri.

Ecco i resultati che presentarono tre termometri calorimetrici divisi in cinquantesimi di grado, costruiti in vetro fusibile del fu dottor F. Geissler di Bonn nel 1875.

(¹) E. H. Griffiths, " The thermal unit. Philosophical Magazine for November 1895 ".

Term. K Geissler

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
+15°	0°,028
22°	0 ,040
30°	0 ,060
42°	0 ,110
—	—

Term. M. Geissler

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
—	—
+22°	0°,024
—	—
42°	0°,078
59°	0 ,164

Term. V Geissler

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
—	—
+22°	0°,020
—	—
42°	0°,082
59°	0 ,188

Furono studiati ugualmente 16 termometri Baudin calorimetrici a cinquantesimi, costruiti nel 1880 in cristallo francese.

Term. D 9157 Baudin

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
+8°,5	0°,004
15°	0 ,008
22°	0 ,015
30°.2	0 ,034
42°	0 ,059
—	—

Term. G 9160 Baudin

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
+8°.5	0°,002
—	—
+22°	0°,013
—	—
42°	0°,054
59°	0 ,114

Term. L 9854 Baudin

Temperatura precedente	Abbassamento dello zero
+8°,5	0°,004
—	—
22°	0°,016
—	—
42°	0°,102
59°	0 ,244

Resultati pure discordi tra loro mi dettero due termometri normali, a decimi, costruiti dall'osservatorio di Kew.

Coi termometri Tonnelat in vetro duro si hanno resultati molto più concordanti. Si vede dunque quanto grandi siano gli spostamenti dello zero coi termometri in vetro a cristallo comune e quanto

differiscono grandemente da un termometro all'altro costrutto collo stesso vetro o cristallo [1].

Di queste correzioni non si tenne conto nemmeno nelle più importanti misure calorimetriche, anteriori agli studi termometrici, pubblicati dal Bureau internazionale di pesi e misure residenti a Sèvres.

Io ho già dimostrato lungamente a quali discordanze nei resultati si vada incontro trascurando questi spostamenti dello zero; così ad esempio il calore specifico dell'acqua e quello del mercurio fra 0^0 e $+30^0$ presenterebbero un grande numero di massimi e minimi (vedasi Bartoli e Stracciati, " Nuove misure del calore specifico del mercurio "; Rendiconti del R. Istituto Lombardo, 1895. Nuovo Cimento, Pisa, 1895 e Gazzetta chimica, Palermo, 1895). Per l'acqua, le misure più attendibili di calore specifico sono certamente quelle del Rowland [2], quelle di Bartoli e Stracciati [3] e sembra anche quelle del signor Griffiths [4].

Il metodo adoperato da Rowland è sicuro ed elegante, poichè l'illustre fisico americano ha determinato le variazioni del calore specifico dell'acqua fra 0^0 e 40^0, misurando l'equivalente dinamico della calorìa riferito all'acqua a temperature comprese fra 0^0 e 40^0 e controllando i resultati con una serie di esperienze eseguite mescolando acqua a temperature differenti; ma le sue determinazioni sono affette da incertezze non lievi dovute al fatto che egli non teneva il debito conto (adoperando termometri in cristallo) degli spostamenti rilevanti e complessi dello zero alle varie temperature.

Le misure Bartoli e Stracciati furono eseguite con otto metodi diversi e questi diversi metodi conducono a resultati poco differenti e vicini a quelli trovati dal Rowland, la differenza essendo principalmente sulla temperatura del minimo di calore specifico. Il Rowland prova l'esistenza del minimo: ma ne fissa la temperatura

(1) Forse tali differenze dipendono dalla velocità diversa con la quale furono raffreddati.

(2) " On the mechanical equivalent of heat and on the variation of the specific heat of water ". Cambridge, John Wilson and Son. 1880.

(3) Bartoli e Stracciati, Nuovo Cimento; Pisa dal 1886 passino, e così pure: Atti dell'Accademia Gioenia, 1890 - 91 - 92 e Rend. dell'Istituto Lombardo, 1893 - 94 - 95.

(4) The thermal unit. Philosophical Magazine, novembre 1895, pag. 487. Si veda però la critica mossa al signor Grifiths dal signor Gannon.

a $+29^0$; nelle esperienze Bartoli e Stracciati, la serie fatta con palline grandi di rame dà il minimo a 27^0; gli altri metodi lo portano a temperature più basse.

Il signor Griffiths a proposito della scelta dell'unità termica, citando i lavori più importanti sul calore specifico dell'acqua, riguardo alle misure Bartoli e Stracciati, rileva che gli 8 metodi differenti conducono in qualche punto a resultati alquanto discordi. Ma è appunto in previsione di questo che gli autori hanno creduto necessario adoperare parecchi metodi e diversi, perchè nelle misure calorimetriche di precisione, delicate e difficili, anche adoperando metodi e strumenti capaci di dare quel grado di esattezza, che si può raggiungere nello stato attuale della scienza, si riscontreranno sempre (esponendo resultati sinceri) delle inevitabili divergenze, alcune delle quali d'indole ancora mal definita e poco conosciuta. E se il signor Griffiths [1], invece di studiare col metodo elettrico soltanto il calore specifico dell'acqua in un intervallo di temperatura molto breve, avesse adoperato anche altri metodi un po' più sicuri, si sarebbe convinto di questa verità. Nè la sua avversione per i termometri a mercurio appare giustificata. I termometri a mercurio in vetro duro, studiati bene e lungamente dal Bureau internazionale, con le debite correzioni, definite e sicure, concordano sufficientemente tra loro. Il signor Griffiths, dietro la proposta del Callendar, adopera come termometrici calorimetrici fili di platino, di cui misura le variazioni di resistenza elettrica con la temperatura. Ma se la misura della esistenza di un metallo puro, per esempio del platino, può offrire dei vantaggi per la valutazione di relativa precisione delle temperature molto basse o molto elevate, volendo servirsi di tali misure per la stima esatta fino al decimillosimo di grado di una temperatura, occorrerebbe prima di tutto fare studi assai lunghi sulle eventuali dipendenze dalla storia precedente della resistenza elettrica del platino; e tali alterazioni possibili, dacchè il platino è un solido, dovrebbero essere studiate altrettanto bene quanto le

[1] Anche il signor Spencer Peckering, il quale fa una simile osservazione (vedasi la memoria del Griffiths), se ne sarebbe astenuto, se avesse maggior pratica sperimentale di esperienze calorimetriche, e se avesse ripetute o lungamente studiate le classiche misure di Regnault. Del resto anche la memoria del Rowland: " On the mechanical equivalent of heat ", Cambridge, 1880, da pag. 125 a pag. 131, dove vien determinato direttamente col metodo dei miscugli il calore specifico dell'acqua, i numeri vengono assai discordanti.

analoghe alterazioni nella dilatabilità del vetro duro. Tale metodo per misurare la temperatura è di un uso lungo e difficile, e contiene cause di errore. Fra le tante cause di errore, troppo facili a prevedersi, quali le inevitabili correnti termo-elettriche, dovute a differenza di temperatura nelle giunture, al riscaldamento del filo, dovuto alla corrente che serve per la misura della resistenza, alla dispersione di essa in un liquido come l'acqua o come l'anilina che non è mai un perfetto isolante, ecc., ecc., vi è anche una possibile incertezza dovuta alla eventuale variazione di resistenza di fili metallici in mezzi differenti, argomento questo di cui si sono occupati il Sanford, il Carhardt, il Sala e il Grimaldi.

Ritornando alla misura del calore specifico dell'acqua, l' importante si è, che questo, fra quindici e venti gradi, varia tanto poco da potersi ritenere come costante, nelle ordinarie misure calorimetriche: tanto più che queste variazioni sono dello stesso ordine di grandezza delle differenze che si riscontrano nel valore del calore specifico secondochè le temperature si riferiscono al termometro ad azoto oppure al termometro ad idrogeno. Segue un esempio tolto dalle memorie dei professori Bartoli e Stracciati sul " Calore specifico dell'acqua ".

t	C_H —calore specifico vero dell'acqua alla temperatura t misurata col termometro a idrogeno	C—calore specifico vero alla temperatura t, misurata col termometro ad azoto
10°	1,00159	1,00149
15°	1,00000	1,00000
17°	0.99964	0,99968
19°	0,99943	0,99951
20°	0,99934	0,99947
25°	0,99984	1,00005

D'altra parte l'acqua presenta il grande vantaggio di potere con facilità esser preparata purissima, con distillazione in apparecchi di platino, mentre quasi tutti gli altri liquidi, nello stato attuale della scienza, non possono esser preparati puri che con somma dif-

ficoltà ed è troppo dispendioso di averli in notevoli quantità quali occorrono per i calorimetri.

Ho già dimostrato in altra memoria gli inconvenienti che presenta l'anilina C_6H_7N come liquido calorimetrico [1]. Il mercurio, di cui il calore specifico alle temperature ordinarie fu da me studiato insieme col prof. Stracciati, presenta un calore specifico quasi indipendente dalla temperatura, quantunque leggermente decrescente al crescere di essa. Questo metallo può servire in casi particolari come liquido calorimetrico, benchè il suo uso sia poco comodo, galleggiando su di esso la massima parte dei corpi [2].

Alcuni idrocarburi bollenti ad alta temperatura, come quelli della formula C_nH_{2n+2} che si possono ricavare dal petrolio di Pensilvania, pochissimo volatili, dotati della proprietà di possedere ad una medesima temperatura lo stesso calore specifico (per cui il contenere un dato idrocarburo una piccola quantità dell' omologo inferiore o superiore non ne altera la capacità termica), inalterabili all'aria e non assorbenti l'umidità atmosferica, possono in qualche caso speciale servire con vantaggio da liquido calorimetrico.

Ma credo che, precipuamente per ragione di comodità, si debba nei casi ordinari preferire l'acqua come liquido calorimetrico, per altro impiegandola in modo che la temperatura iniziale non sia inferiore ai 14^0 o ai 13^0 e la finale non sia superiore ai 22^0 od ai 24^0, come fu già proposto dal Berthelot.

In quanto poi all'antica unità di calore (l'antica calorìa), cioè la quantità di calore necessario a riscaldare da 0^0 ad 1^0 un grammo di acqua credo che debba esser respinta, inquantochè il calore specifico dell'acqua in vicinanza di 0^0 è assai difficile a determinarsi e forse impossibile, nascendo sempre il dubbio che nell'acqua a 0^0 e perciò in procinto di solidificare, si trovino degli aggruppamenti molecolari, i quali esigano una certa spesa di calore per essere disfatti, e che il numero di tali aggruppamenti possa variare con le diverse condizioni fisiche a cui precedentemente è stata sotto-

(1) Bartoli, " Sulla dipendenza del calore specifico dell'anilina dalla temperatura, e sugli errori che porta l'impiego di questo liquido nelle determinazioni calorimetriche „, Rendiconti del R. Istituto Lombardo, dicembre 1893.

(2) Il mercurio ha calore specifico molto piccolo, circa $^1/_{30}$ di quella dell'acqua; ma per gli usi calorimetrici si deve tener conto del calor specifico relativo all'unità di volume, il quale pel mercurio è 0,45.

posta l'acqua. La ragione di tale dubbio sarebbe analoga a quella per la quale già da molti anni ho emesso il sospetto che l'acqua elettrolizzata possa presentare una legge di variazione del calore specifico colla temperatura, diversa da quella che presenta l'acqua che non fu soggetta all'azione di una grande forza elettromotrice [1]; in questo caso peraltro potrebbe essere che tali variazioni fossero così piccole da sfuggire nelle ordinarie misure.

Ammettendo, come io ritengo sommamente probabile, che nell'acqua a zero esistano degli aggruppamenti molecolari simili a quelli che si formano nell'acqua solida, si dovrà ritenere che questi, per essere distrutti col riscaldamento esigano una certa quantità di calore: sarà anche facile ammettere che essi esistano anche a temperature superiori a zero, fino a disparire ad una temperatura che sarà poco superiore a quella del minimum della capacità calorifica dell'acqua.

Si spiegherobbe così oltre l'esistenza del minimum, anche come il calore specifico dell'acqua sopraffusa vada decroscendo col crescere della temperatura, e (fatto ben constatato) come il calore specifico dell'acqua, in ispecie in prossimità di zero, dipendesse dal numero di questi aggruppamenti molecolari e perciò dalla legge con cui si sottrae od aggiunge calore al liquido; e perciò la variabilità del calore specifico dell'acqua (alle varie temperature) col variare dei metodi, e così pure i diversi valori trovati per la temperatura del minimum di capacità calorifica dell'acqua.

Ritengo dunque che l'unità di calore specifico debba prendersi in vicinanza di 15 gradi e per scegliere una definizione precisa si può assumere per unità di calore specifico, il calore specifico vero a $+15^0$. Tutte le misure calorimetriche che ho fatto da dieci anni in poi sono riferite a quest'unità. La tabella seguente, che dà i

[1] Bartoli, " Sulla corrente residua e sulla costituzione degli elettroliti ", Nuovo Cimento, Pisa, 1882 e Gazzetta chimica, Palermo, 1888. In questa memoria ho sviluppato a lungo un'ipotesi da cui deriverebbe, che molte proprietà fisiche degli elettroliti dipendono dalla loro storia precedente. Anche il compianto fisico G. A. Hirn, nella sua pregevole memoria " Sulle variazioni della capacità calorifica dell'acqua verso il massimo di densità ". (Comptes Rendus, t. LXX, 21 marzo 1870) scriveva: " Ne se peut il pas qu'un même corps, qu'une même masse d'eau, par exemple, recevant une même quantité de chaleur, prenne des températures différentes, selon la manière dont se fait l'addition de chaleur ? ".

valori del calore specifico medio dell'acqua tra 15 e 20° (1) (riferiti al termometro ad idrogeno) dimostra che questi valori differiscono pochissimo fra loro e l'unità e che perciò accettando la definizione precedente per l'unità di calore, si può impiegare l'acqua nelle misure calorimetriche senza aver a fare alcuna correzione pel suo calore specifico, purchè la temperatura iniziale non sia inferiore ai 14° e non superiore i 24°.

Segue la tabella:

	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°
15°	1,00005									
16°	0,99993	0,99982								
17°	0,99983	0,99972	0,99963							
18°	0,99974	0,99964	0,99956	0,99949						
19°	0,09967	0,99958	0,99950	0,99944	0,99940					
20°	0,99962	0,99953	0,99946	0,99941	0,99937	0,99935				
21°	0,99958	0,99950	0,99944	0,99940	0,99936	0,99935	0,99935			
22°	0,99956	0,99949	0,99943	0,99940	0,99937	0,99936	0,99937	0,99940		
23°	0,99955	0,99949	0,99944	0,99941	0,99939	0,99939	0,99941	0,99944	0,99949	
24°	0,99956	0,99950	0,99946	0,99944	0,99943	0,99944	0,99946	0,99950	0,99956	0,99963

(1) Vedasi Bartoli e Stracciati, "Riduzione al termometro a idrogeno dei resultati ottenuti sul calore specifico dell'acqua"; Rendiconti del R. Istituto Lombardo, 1898; Nuovo Cimento, Pisa, 1898.

Velocità di reazione in sistemi non omogenei. II. Scomposizione coll'acqua di alcune combinazioni dello solfo e del fosforo;

nota di G. CARRARA e I. ZOPPELLARI.

(Giunta il 5 marzo 1896).

In un nostro precedente lavoro [1] abbiamo esposto un metodo per determinare la velocità di reazione in sistemi non omogenei costituiti da due liquidi, e abbiamo mostrato l'applicabilità della formula logaritmica, quantunque a vero dire, sarebbe stata esatta l'applicazione della formula di proporzionalità; ma invece quest'ultima rispondeva meno bene.

In chimica fisica abbiamo numerosi esempi di formule, le quali pur non procedendo da un concetto teorico, mostrano con la loro applicabilità l'esistenza di certe regolarità nelle proprietà fisiche che ancora non si sono potute concretare in leggi generali procedenti da concetti teorici fondamentali. Basterà citare la formula di Gladstone $\frac{\mu-1}{d}$ per il potere rifrangente e più recentemente le formule di Rudolphi $\frac{m^3}{(1-m)\sqrt{v}}$ = Costante, quella di van't Hoff $\frac{m^3}{(1-m)^2 v}$ = Costante, le quali esprimono la legge della diluizione che Ostwald aveva dedotto dal concetto teorico sulla costituzione delle soluzioni ed alla quale aveva data la espressione seguente: $\frac{m^2}{(1-m)v}$ = costante. Questa però non si verificava per le soluzioni fortemente dissociate, cosicchè Rudolphi e van't Hoff proposero le altre due formule empiriche accennate, le quali sembra soddisfino meglio nel caso di sostanze fortemente dissociate.

Da tutto ciò crediamo si possa concludere: che se anche per la teoria di Guldberg e Waage le condizioni dell'esperienza non portano all'applicazione della formula logaritmica, ma a quella di proporzionalità, il fatto però che quest'ultima si verifica molto meno bene

[1] Gazz. chim. ital. XXIV, vol. I, pag. 364.

dell'altra giustifica l'applicazione meglio di ogni teorica deduzione; anche se la coincidenza dipendesse dalla grandezza assoluta dei valori numerici che si considerano.

Così dunque, facendo seguito allo studio sulla velocità di reazione del cloruro di solforile con l'acqua, abbiamo prima studiato il cloruro di tionile ed il cloruro di pirosolforile; abbiamo pure tentato lo studio della cloridrina solforica, ma la violenza della reazione anche a bassa temperatura non ci permise di effettuarlo.

Il metodo seguito è esattamente quello accennato nel nostro lavoro precedente, e se qualche piccola variante si è dovuta introdurre in causa della diversa natura dei prodotti della reazione, sarà acceunata nel caso speciale. Come abbiamo detto per il calcolo useremo la formula logaritmica per i sistemi omogenei

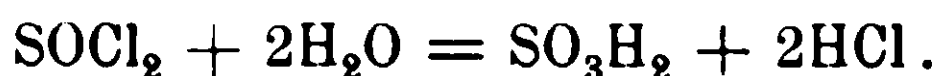
$$\frac{1}{tO} \log. \frac{A}{A-x} = AC$$

dove t è il tempo, O la superficie bagnata, x la quantità trasformata, e siccome per ciò che riguarda la reazione è lo stesso riferirsi ai logaritmi volgari o ai logaritmi naturali, perchè i primi sono proporzionali ai secondi, così qui non daremo che i logaritmi volgari come hanno fatto altri sperimentatori. E poichè di sostanza nel bicchierino ne rimane aocora, quando si sospende la reazione, abbiamo posto arbitrariamente nel calcolo come limite della reazione stessa il tempo che occorre per consumare l'unità di peso della sostanza, abbiamo così fatto $A=1$. Il bicchierino usato era lo stesso descritto nel nostro precedente lavoro cioè aveva una sezione di cq. 2,37 e l'acqua nel cilindro era 250 cc.

Oltre alla formula logaritmica daremo per confronto la formula di proporzionalità che è, come è noto, Costante $= \frac{x}{t}$.

Cloruro di tionile $SOCl_2$.

La reazione del cloruro di tionile con l'acqua si può esprimere con la seguente equazione :

$$SOCl_2 + 2H_2O = SO_3H_2 + 2HCl.$$

Siccome fra i prodotti di scomposizione vi è l'acido solforoso, così, per evitare che la corrente d'aria agitatrice potesse trascinare tracce di anidride solforosa, venne tra l'aspiratore e l'apparecchio messa una bolla contenente 10 cc. di KOH decinormale che veniva rititolata dopo l'esperienza e la differenza, aggiunta all' acidità trovata nell'acqua, dava l'acidità totale e da essa si deduceva la quantità di cloruro di tionile scomposto. Così pure se l' aria agitatrice avesse ossidato qualche traccia di SO_3H_2 formatosi, questo non avrebbe avuto alcuna influenza sull'acidità totale essendo pure bibasico il prodotto di ossidazione H_2SO_4.

Il cloruro di tionile bolliva a 79°-80° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 758,4 ridotta a 0°; la densità era $d_4^{11} = 1,6577$.

Ecco i risultati ottenuti :

Temperatura 1°.

		A = 1		
Tempo in minuti	$SOCl_2$ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
2	0,07467	0,0337052	0,0168	0,0373
3	0,09311	0,0424180	0,0141	0,0310
5	0,14161	0,0667358	0,0133	0,0283
6	0,16581	0,0787467	0,0157	0,0286
7	0,20408	0,0991279	0,0141	0,0291
9	0,32903	0,1645610	0,0160	0,0365
11	0,34395	0,1830704	0,0166	0,0312

media delle AC=0,0152; media $\frac{x}{t} = 0,0317$

Le due formule sono presso a poco egualmente applicabili, però se si considerano gli estremi nella stessa serie si osserva che mentre per la logaritmica le differenze fra questi estremi sono del 20 $^0/_0$ per la proporzionalità sono del 26 $^0/_0$.

La reazione del cloruro di tionile con l'acqua è, anche alla temperatura di 1 grado, assai energica, tanto che abbiamo dovuto fare le esperienze per tempi molto brevi, e, se si pensa che differenze di pochi secondi possono su questi tempi produrre forti errori, dobbiamo ritenere abbastanza buoni i risultati avuti.

Cloruro di pirosolforile $S_2O_5Cl_2$.

La reazione del cloruro di pirosolforile con l'acqua avviene secondo la nota equazione

$$S_2O_5Cl_2 + 3H_2O = 2H_2SO_4 + 2HCl.$$

Bolliva a 152⁰-153⁰ (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 759,2 a 0⁰. La sua densità era $d_4^{11} = 1,8512$.

Temperatura 10⁰.

A = 1

Tempo in minuti	$S_2O_5Cl_2$ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
20	0,1467	0,0689276	0,00344	0,00733
30	0,2076	0,1010249	0,00330	0,00697
45	0,3043	0,1575776	0,00350	0,00676
60	0,3580	0,1924559	0,00320	0,00596
90	0,4904	0.2928539	0,00325	0,00544
105	0,5441	0,3412168	0,00324	0,00518
120	0,5907	0,3879412	0,00323	0,00492
150	0,6730	0,4855795	0,00323	0,00448
160	0,7016	0,5253429	0,00328	0,00438

media AC = 0,00331; media $\frac{x}{t} = 0,00571$

In questa reazione è evidente la maggior esattezza della formula logaritmica in confronto di quella di proporzionalità; l'entità delle differenze tra gli estremi delle due serie è del 8,6 % per la formula logaritmica e del 40 % per quella di proporzionalità. La reazione del cloruro di pirosolforile è tranquilla.

Temperatura 30⁰.

15	0,29356	0,1513699	0,0100	0,0195
25	0,43218	0,2470891	0,0098	0,0172
35	0,54058	0,3421265	0,0097	0,0154
45	0,64790	0,4533336	0,0100	0,0143
50	0,68736	0,5031094	0,0106	0,0137

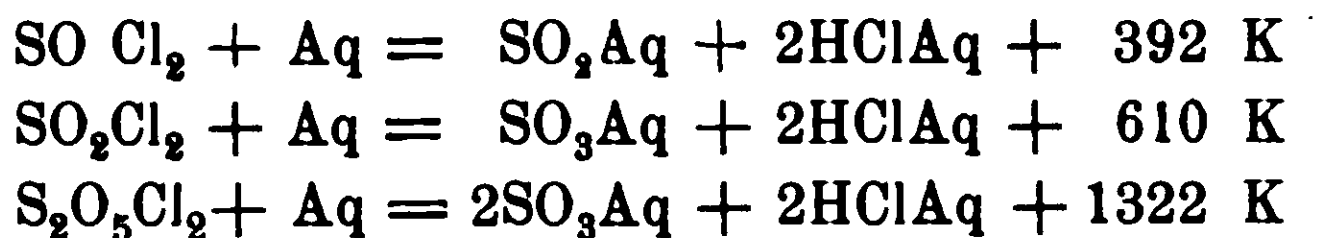
media delle AC = 0,0100; media $\frac{x}{t} = 0,0160$

Riassumendo le medie delle costanti relative alla formula logaritmica dei due composti esaminati e riportando dal nostro precedente lavoro quelle relative al cloruro di solforile moltiplicate per 10, perchè noi avevamo fatto il calcolo direttamente sull'aliquota impiegata nella determinazione che era la decima parte del totale, avremo :

		$t=1°$	$t=10°$	$t=30°$
Cloruro di tionile	$SOCl_2+2H_2O=SO_3H_2+2HCl$	0,0152	—	—
Cloruro di solforile	$SO_2Cl_2+2H_2O=SO_4H_2+2HCl$	—	0,00122	0,00245
Cloruro di pirosolforile	$S_2O_5Cl_2+3H_2O=2SO_4H_2+2HCl$	—	0,00331	0,0100

Da ciò abbiamo modo di paragonare fra loro la velocità di reazione di questi tre composti con l'acqua e ciò qualunque sia l'apprezzamento intorno all'applicabilità della formula logaritmica invece di quella della proporzionalità, perchè, dato l'andamento che si è visto è indubbiamente più esatta questa formula invece di quella. I numeri sopra riportati ottenuti nell'istesso modo e con lo stesso calcolo sono fra loro paragonabili e proporzionali alla velocità di reazione. Se questo confronto ci è permesso cominceremo dall'osservare che il cloruro di tionile reagisce più velocemente con l'acqua dei tre cloruri esaminati, tanto che la sua reazione con l'acqua anche a 9 gradi meno, è circa 5 volte più veloce di quella del cloruro di pirosolforile e 13 volte più di quella del cloruro di solforile. Se poi confrontiamo la velocità del cloruro di solforile con quella del cloruro di pirosolforile, dove i prodotti della reazione sono identici, vediamo essere maggiore la velocità nella reazione del cloruro di pirosolforile dove si formano due molecole di HCl e due di SO_4H_2 in confronto di quella del cloruro di solforile, dove si formano pure due molecole di HCl ma una sola di H_2SO_4.

È importante osservare come la velocità di reazione sia indipendente dal calore svolto nella reazione stessa. Infatti dallo studio di Ogier [1] sul calore di scomposizione del cloruro di tionile, del cloruro di solforile e del cloruro di pirosolforile con la potassa si possono stabilire sottraendo da questo il calore di formazione del SO_4K_2 e del ClK le seguenti equazioni :

$$SOCl_2 + Aq = SO_2Aq + 2HClAq + 392\ K$$
$$SO_2Cl_2 + Aq = SO_3Aq + 2HClAq + 610\ K$$
$$S_2O_5Cl_2 + Aq = 2SO_3Aq + 2HClAq + 1322\ K$$

(1) Compt. Rend. **94**, 83, 1872.

Da cui si vede che il numero di calorie svolto non è in relazione con la velocità di reazione. È noto che il calore di saturazione per gli acidi non è affatto la misura dell'affinità; ma nel caso nostro è importante rilevarlo qui dove, come si è visto, la temperatura ha un'influenza così grande sull'andamento della velocità di reazione, il che avrebbe potuto far credere doversi in gran parte al suo intervento i risultati ottenúti.

Oltre a queste cloroanidridi dello solfo abbiamo esaminate alcune combinazioni del fosforo è più precisamente il tricloruro, il tribromuro, l'ossicloruro e il solfocloruro.

Tricloruro di fosforo $PhCl_3$.

La reazione va secondo la nota equazione :

$$PhCl_3 + 3H_2O = PhO_3H_3 + 3HCl.$$

Bolliva a 75°-76° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 762,4 a 0°. La densità era $d_4^{11} = 1,5941$.

Temperatura 5°.

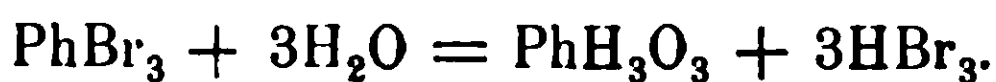
Tempo in minuti	$PhCl_3$ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
15	0,1155	0,00508882	0,000333	0,0078
30	0,2365	0,01038477	0,000346	0,0078
45	0,3025	0,01330079	0,000295	0,0067
60	0,3740	0,01653194	0,000275	0,0062
70	0,5390	0,0236228	0,000330	0,0077

media delle AC=0,000297; media $\frac{x}{t} = 0,0071$

La reazione è molto energica; anche a soli 2 o 3 gradi sopra la temperatura alla quale si fece l'esperienza essa diviene così tumultuosa che non è più possibile di misurarla.

Tribromuro di fosforo $PhBr_3$.

La reazione al solito è

$$PhBr_3 + 3H_2O = PhH_3O_3 + 3HBr_3.$$

Bolliva a 174° (colonna nel vapore) alla pressione di mm. 755 a 0°. La densità era $d_4^{11} = 2{,}9132$.

Temperatura 5°.

A = 10

Tempo in minuti	PhBr₃ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
15	0,3848	0,0170333	0,00113	0,0256
20	0,4628	0,0209824	0,00104	0,0231
30	0,8184	0,0370279	0,00123	0,0272
40	0,9398	0,0428117	0,00107	0,0234
60	1,3604	0,0635210	0,00105	0,0226
70	1,5230	0,0717348	0,00102	0,0217
90	2,2222	1,139099	0,00122	0,0246
120	2,7750	1,411361	0100117	0,0231

media AC = 0,0111; media $\frac{x}{t} = 0{,}0239$

Anche per questo caso delle due formule quella che presenta minori differenze è quella logaritmica per la quale le differenze tra i valori estremi sono del 15 %, mentre per l'altra le differenze son già del 20 %.

Temperatura 10°.

A = 10

20	0,9214	0,0415900	0,00207	0,0460
30	1,3875	0,0649695	0,00216	0,0462
40	1,9512	0,0941915	0,00235	0,0487
60	2,4390	0,1213957	0,00202	0,0408
70	2,7696	0,1407908	0,00201	0,0395

media AC = 0,0212; media $\frac{x}{t} = 0{,}0442$

Ossicloruro di fosforo $PhOCl_3$.

Si scompone con l'acqua per la nota equazione

$$PhOCl_3 + 3H_2O = PhO_4H_3 + 3HCl.$$

Bolliva a 109°-110° (colonna nel vapore) alla pressione di 756 mm. a 0°. La densità è $d_4^{11} = 1{,}6925$.

Temperatura 5°.

A = 10

Tempo in minuti	$PhOCl_3$ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
30	0,2456	0,0108086	0,00036	0,0815
60	0,4482	0,0199052	0,00033	0,0747
75	0,6140	0,0275127	0,00036	0,0818
90	0,7122	0,0320544	0,00035	0,0791
105	0,8627	0,0391761	0,00037	0,0821
130	0,9916	0,0453621	0,00034	0,0763
180	1,2832	0,0596013	0,00033	0,0713

media AC = 0,000348; media $\frac{x}{t}$ = 0,0782

Le differenze qui per la logaritmica sono del 10 %, mentre per la proporzionalità del 13 %.

Temperatura 10°.

20	0,3131	0,0138059	0,00069	0,0156
40	0,5722	0,0255516	0,00063	0,0143
65	0,9578	0,0437159	0,00067	0,0147
90	1,3846	0,0646822	0,00071	0,0106

media AC = 0,00067; media $\frac{x}{t}$ = 0,0138

La reazione è abbastanza tranquilla e facilmente misurabile.

Solfocloruro di fosforo $PhSCl_3$.

Venne preparato per azione del pentacloruro di fosforo sopra il solfuro di fosforo.

Bolliva a 124°-125° alla pressione di mm. 758,3 a 0°. La sua densità era $d_4^{11} = 1,6531$.

Una determinazione di cloro diede per 100.

	trovato	calcolato
Cl	62,56	62,83

La scomposizione con l'acqua di questo composto avviene secondo l'equazione seguente :

$$PhSCl_3 + 4H_2O = PhO_4H_3 + 3HCl + H_2S.$$

Durante la reazione con l'acqua, specialmente dopo molto tempo, si vede formarsi alla superficie di separazione dei due liquidi un leggerissimo velo di solfo. Temendo che potesse esser prodotto da una leggera scomposizione di H_2S abbiamo adoperata acqua bollita e abbiamo sostituito all' aria agitatrice una corrente di idrogeno, senza però ottenere un sensibile miglioramento. E poichè sulla purezza del prodotto crediamo non vi possa esser dubbio, riteniamo che questa leggerissima quantità di solfo si possa originare da qualche reazione secondaria come formazione di acido solfofosforico e sua successiva scomposizione.

Malgrado ciò noi crediamo i risultati ancora egualmente attendibili. Il metodo seguito qui venne modificato oltre che, come sopra si è accennato, con l' usare dell'acqua bollita e una corrente d' idrogeno come agitatore, anche col fare la titolazione dell' acidità dopo aver espulso totalmente l' idrogeno solforato con una continuata corrente di idrogeno in modo che il titolo acidimetrico restante non fosse dovuto che all'acido fosforico e all'acido cloridrico, dai quali poi si deduceva col solito calcolo il $PhSCl_3$ scomposto.

La reazione è molto lenta e tranquilla.

Temperatura 10°.

A = 10

Tempo in minuti	$PhSCl_3$ scomposto	$\log \frac{x}{A-x}$	AC	$\frac{x}{t}$
210	0,06780	0,0304783	0,000145	0,000322
240	0,07797	0,0351895	0,000146	0,000324
270	0,08475	0,0384214	0,000145	0,000313
300	0,09153	0,0416690	0,000138	0,000305
360	0,09831	0,0449315	0,000124	0,000273
420	0,10509	0,0482087	0,000114	0,000250
480	0,11526	0,0531937	0,000110	0,000240

media AC = 0,000132; media $\frac{x}{t}$ = 0,000289

Le due formule sono quasi egualmente applicabili; fra i valori estremi la differenza per la formula logaritmica è del 24 %, per quella di proporzionalità del 25 %.

Temperatura 10°.

$A = 10$

150	0,0915	0,0416690	0,000277	0,00061
180	0,1017	0,0465732	0,000258	0.00056
210	0,1085	0,0498767	0,000237	0,00051
240	0,1152	0,0531937	0,000221	0,00048
300	0,1254	0,0581602	0,000200	0,00041

media AC = 0,000238, media $\frac{x}{t} = 0,00041$

Anche alla temperatura di 30° l'andamento delle due formule è presso a poco lo stesso; però va sempre meglio la formula logaritmica per la quale, differenze fra i due estremi sono del 27,5 %, mentre per la proporzionalità sono del 32 %.

Riassumendo ora le medie delle AC come si è fatto per le cloroanidridi dello solfo, abbiamo

		$t=5^0$	$t=10^0$	$t=30^0$
Tricloruro di fosforo	$= PhCl_3+3H_2O=PhO_3H_3+HCl$	0,000297	—	—
Tribromuro di fosforo	$= PhBr_3+3H_2O=PhO_3H_3+3HBr$	0,01110	0,0212	—
Ossicloruro di fosforo	$= PhOCl_3+3H_2O=PhO_4H_3+3HCl$	0,000348	0,00067	—
Solfocloruro di fosforo	$= PhSCl_3+4H_2O=PhO_4H_3+3HCl+H_2S$	—	0,000132	0,000238

Se però indipendentemente da tutte le formule e gli artifici di calcolo noi paragoniamo fra loro i tempi che occorrono alla scomposizione di una determinata frazione del peso molecolare, mentre rimane costante la superficie di contatto, avremo elementi più sicuri per confrontare la velocità di reazione coll'acqua delle sostanze esaminate, il che, non è a nostra conoscenza sia stato ancora fatto.

Ecco i risultati avuti:

Sostauze esaminate	Peso molecolare	Temperatura	Tempo in minuti occorrente per scomporre la seguente frazione del peso molecolare:		
			$^1/_{100}$	$^1/_{500}$	$^1/_{1000}$
Cloruro di tionile $SOCl_2$.	119	1°	38'	7',32''	4',4''
Cloruro di solforile SO_2Cl_2. . . .	135	10°	554'	87',33''	40''4''
"		30°	244'	50', 8''	—
Cloruro di pirosolforile $S_2O_5Cl_2$ . .	215	10°	—	76',19''	31',8''
"		30°	—	24',51''	10',59''
Tricloruro di fosforo $PhCl_3$ . . .	137,5	5°	—	38',52''	17',43''
Tribromuro di fosforo $PhBr_3$. . .	271	5°	92',38''	22',13''	10',33''
"		10°	—	11',45''	5',53''
Ossicloruro di fosforo $PhOCl_3$ . .	153,5	5°	—	39',10''	18',45''
"		10°	—	19',31''	9',47''
Solfocloruro di fosforo $PhSCl_3$ . .	169,5	10°	—	—	706',15''
"		30°	—	—	405',30''

Fra le cloroanidridi dello solfo quella che reagisce più velocemente è il cloruro di tionile che alla temperatura di 1° reagisce circa 10 volte più velocemente del cloruro di pirosolforile e 11 circa più del cloruro di solforile.

Fra i composti fosforati esaminati il tribromuro reagisce più velocemente di circa $^1/_3$ in confronto del tricloruro e dell'ossicloruro i quali sono fra loro sensibilmente eguali. Il solfocloruro poi è quello che reagisce meno veloce di tutti quanti.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Ottobre 1895.

Sulla velocità di formazione dei xantogenati alcalini; nota di NATALE VIANELLO MORO [1].

(Giunta il 5 marzo 1896).

Lo studio della velocità di reazione, che in questi ultimi anni si è tanto esteso, non ha ancora definitivamente risolta la questione: se in una reazione l'andamento, cioè le formule che esprimono la legge con la quale avviene la reazione nel tempo, dipenda dal numero delle molecole che prendono parte alla reazione, sieno esse della stessa specie o no; oppure soltanto dal numero delle sostanze che reagiscono, qualunque sia quello delle molecole, purchè le quantità sieno stechiometricamente equivalenti.

I pareri sono in ciò divisi, e mentre van't Hoff e Nernst sarebbero per la prima ipotesi, per la quale militano certamente molte ragioni, principalmente dedotte dalla teoria fondamentale di Guldberg e Waage, Ostwald propenderebbe per la seconda, la quale realmente sembra essere confermata dal maggior numero dei dati sperimentali fin'ora avuti.

Questa discordia di opinioni si manifesta anche nella nomenclatura delle equazioni che Nernst chiama monomolecolari, bimolecolari ecc. e Ostwald corrispondentemente di primo ordine, di secondo ordine ecc. Fino ad ora ben pochi sono i casi ben constatati in cui la velocità di una reazione si possa esprimere con equazioni di ordine superiore al secondo.

Il primo tentativo di ricercare una reazione di terzo ordine o trimolecolare, che fu quello di studiare la formazione dell'acqua dall'idrogeno ed ossigeno a 440° si deve al van't Hoff [2]. Il risultato però non corrispose all'aspettativa, principalmente per cause perturbatrici della reazione che dipendono dal fatto che le masse che reagiscono sono gassose e non liquide. Nello stesso lavoro [3] però l'autore riuscì ad ottenere un caso di reazione di terzo ordine nella polimerizzazione dell'acido cianico.

[1] Estratto dalla Tesi per la Laurea in Chimica e Farmacia.

[2] Etudes de dynamique chimique.

[3] Idem, pag. 90.

Più recentemente Schwicker [1], studiando la trasformazione dell'ipoiodito di potassio ottenuto dall'jodio e idrato potassico, osservò che la reazione seguiva la formola di secondo ordine o bimolecore se la potassa era in eccesso; mentre nel caso di un eccesso di jodio la reazione seguiva la formola di terzo ordine.

A. Noyes [2] poi studiando la velocità di reazione tra il cloruro ferrico e il cloruro stannoso trovò che la reazione in soluzione neutra, benchè affetta da cause perturbatrici, è indubbiamente di terzo ordine e che l'aggiunta di sufficiente quantità di acido cloridrico agisce trasformando la reazione di terzo ordine in una reazione di secondo.

Quando il presente studio era già stato fatto comparve un altro lavoro di A. Noyes [3] nel quale, egli prendendo in esame tanto la velocità di reazione tra l'acqua ossigenata e l'acido jodidrico, quanto quella fra l'acido bromico e l'acido jodidrico, tanto soli che in presenza di acidi diversi, servendosi a questo scopo dei dati già ottenuti da G. Magnanini [4] e di alcune ricerche che fece eseguire a W. O. Scott, arrivò alla conclusione che, quantunque alcune serie di esperienze mostrino che tanto la formola di secondo ordine come quella di terzo vanno abbastanza bene pure dal complesso delle ricerche, le reazioni devono considerarsi di secondo ordine come aveva concluso Magnanini.

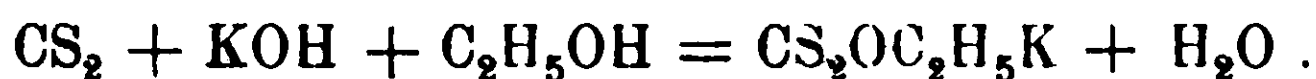
Anche per la reazione studiata da Schwicker l'autore concluderebbe trattarsi di una reazione nou di terzo ordine, ma di primo. Da ciò l'autore ne trarrebbe che attualmente due soli sono i casi in cui le reazioni seguano formolo di terzo ordine e cioè la reazione tra il cloruro stannoso ed il cloruro ferrico e la polimerizzazione dell'acido cianico. Il che confermerebbe la teoria del van't Hoff sull'influenza esclusiva del numero delle molecole che prendono parte alla reazione, indipendentemente dal fatto che sieno le molecole di natura uguale o diversa fra loro.

Da quanto ho sopra esposto appare che nel numero assai limitato di queste reazioni che seguono o sembrano seguire le formolo di terzo ordine non esiste ancora un caso tipico di reazione dove

(1) Zeitschr. für physik. Chem. vol. XVI, pag. 303.
(2) id. vol. XVI, pag. 546.
(3) id. vol. XVIII, pag. 118.
(4) Gazz. chim. ital. XXI, II, 476.

tre molecole tutte diverse reagiscono per originarne un' altra che sia costituita da tutte o da parte delle tre molecole diverse.

Io avevo pensato alla possibilità di studiare una simile questione sopra i xantogenati alcalini. Queste sostanze si formano direttamente per la reazione seguente:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS_2OC_2H_5K + H_2O .$$

Disgraziatamente questo esempio, che avrebbe pienamente corrisposto allo scopo, non ho potuto applicarlo così come l' equazione lo indica, perchè nei rapporti molecolari sopra indicati non si otteneva la soluzione dell'idrato di potassio nel solfuro di carbonio ed alcool corrispondenti, anche operando in soluzione di solventi che non potevano partecipare alla reazione come benzolo, etere ecc. Oltre a ciò la soluzione di KOH nella quantità appena strettamente necessaria di alcool dava una reazione così veloco che non si poteva seguire.

Ho dovuto perciò studiare la reazione in soluzione diluita nell'alcool etilico assoluto; così una delle sostanze che partecipavano alla reazione non si trovava più nel rapporto stechiometrico richiesto, ma in quantità molto più grande e tale da non essere sensibilmente modificata dalla piccola quantità che entrava in reazione. Dato dunque questo caso era di un certo interesse vedere se la reazione trimolecolare seguiva la formola di secondo ordine come si poteva prevedere.

Il metodo analitico seguito per dosare il xantogenato formatosi fu sostanzialmente quello di Grete [1], cioè titolazione del xantogenato alcalino formatosi per mezzo di una soluzione di tartrato di rame in soluzione di carbonato sodico, usando il processo alla tocca con il ferrocianuro potassico come indicatore, naturalmente previa neutralizzazione con acido tartrico.

La soluzione titolante venne fatta col metodo e secondo le proporzioni indicate dall'autore e controllata con una soluzione di xantogenato potassico proveniente da una quantità nota di solfuro di carbonio in eccesso di soluzione alcoolica di potassa. La soluzione ramica venne poscia diluita in modo che ogni cc. corrispondeva a gr. 0,0054794 di solfato di rame idrato.

[1] Liebig's Annalen **190**, 211.

Ecco come si procedeva : preparate le due soluzioni equimolecolari di solfuro di carbonio e d'idrato potassico nell' alcool assoluto si ponevano nel ghiaccio fondente e si mescolavano a volumi eguali (3 cc. per ogni soluzione) in recipienti ben chiusi notando il tempo con cronometro. Trascorso il tempo voluto si versava il liquido alcoolico e le acque di lavaggio in molta acqua (circa 20 o 30 volte il volume del liquido alcoolico) e poscia si neutralizzavano rapidamente con una soluzione di acido tartrico corrispondente alla soluzione di potassa, indi si titolava con la soluzione ramica col processo alla tocca sopra indicato.

Le due soluzioni contenevano una 3,41 per 100 cc. di solfuro di carbonio e l'altra 2,57 per 100 cc. di idrato potassioo.

Il calcolo venne fatto applicando la nota formola delle reazioni bimolecolari o di secondo ordine

$$\frac{x}{A-x}\,\frac{1}{t} = AC$$

e in qualche caso anche con la formola delle reazioni trimolecolari o di terzo ordine

$$\frac{x(2A-x)}{2A^2(A-x)^2}\,\frac{t}{1} = A_1C_1.$$

Chiamando con A la quantità totale trasformata a reazione completa, espressa dal numero di cc. di soluzione ramica occorrenti per la totale precipitazione che, nel caso delle due concentrazioni accennate, è uguale a 24,50.

Chiamiamo x la quantità trasformata e la esprimiamo con i cc. di soluzione impiegati a precipitarla.

t è il tempo in minuti.

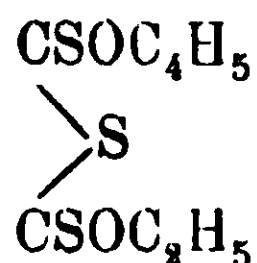
AC o A_1C_1 devono essere costanti nel caso che si verifichi la formola.

Temperatura 0°.

t	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC	A_1C_1
6	12,95	11,55	1,1212	0,1868	0,001883
8	14,20	10,30	1,3786	0,1723	
10	14,80	9,70	1,5287	0,1525	
12	15,80	8,70	1,8600	0,1513	0,002521
14	16,30	8,20	1,9878	0,1419	
16	16,50	8,00	2,0625	0,1289	
18	16,95	7,55	2,2454	0,1247	
20	17,25	7,25	2,3793	0,1188	
22	17,40	7,10	2,4507	0,1114	0,0001855

Medie delle AC = 0,1432

Come si prevedeva l'andamento della reazione si può ritenere essere quello di secondo ordine, però, probabilmente per qualche reazione secondaria, come per esempio la formazione di composti di condensazione come quello osservato da Grete [1] della formola

$$\begin{matrix} CSOC_4H_5 \\ \quad \rangle S \\ CSOC_2H_5 \end{matrix}$$

o altra simile, i numeri non sono dei migliori, ma sempre tali che non si può certamente concludere che la reazione segua la formola di terzo ordine.

Ho fatto pure qualche esperienza sostituendo la soda alla potassa perchè non era impossibile che la reazione secondaria, che disturbava l'andamento della reazione, avesse meno influenza sopra il sale sodico che sopra il potassico.

Le soluzioni impiegate contenevano una 1,38 di idrato sodico per 100 cc. e l'altra 2,637 di solfuro di carbonio per 100 cc. di

[1] Memoria citata.

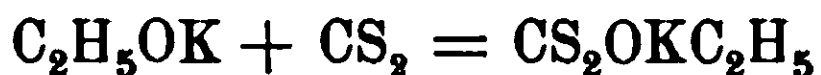
alcool assoluto. A in questo caso era uguale a 23,67. Ecco i risultati che ho ottenuto :

t	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
2	7,60	16,05	0,4735	0,2367
4	11,80	11,85	0,9957	0,2489
6	14,00	9,65	1,4507	0,2417
8	15,60	8,05	1,9378	0,2422
10	16,80	6,85	2,4525	0,2452
12	17,40	6,10	2,8524	0,2376
14	18,20	5,45	3,3394	0,2385

Media delle AC = 0,2415

Il risultato non potrebbe essere più soddisfacente e conferma sempre più che la reazione segue la formola bimolecolare o di secondo ordine.

Oltre che per azione dell'idrato potassico sul solfuro di carbonio e alcool i xantogenati alcalini si formano per azione dell'alcoolato alcalino sul solfuro di carbonio secondo la seguente equazione :

$$C_2H_5OK + CS_2 = CS_2OKC_2H_5$$

Ho fatto anche per questa reazione alcune determinazioni, che qui sotto espongo, tanto con l'alcoolato sodico che con l'alcoolato potassico.

La preparazione delle soluzioni di alcoolato la feci sciogliendo il metallo nell'alcool assoluto e titolando poi la soluzione alcoolica di alcoolato con un acido titolato in presenza di molta acqua.

La concentrazione delle due soluzioni era per l'alcoolato potassico di 2,968 di alcoolato per 100 cc. di alcool; e 2,685 di solfuro di carbonio, la temperatura sempre 0^0. A = 24,1.

Ecco i risultati che ho ottenuto :

t	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
4	12,4	11,7	1,0598	0,2649
6	14,6	9,5	1,5368	0,2561
8	16,0	8,1	1,9755	0,2469
10	17,2	6,9	2,4927	0,2492
12	17,8	6,3	2,8253	0,2354
14	18,7	5,4	3,4629	0,2473

Media delle AC = 0,2499

Le soluzioni usate per il caso dell'alcoolato sodico contenevano 2,0146 di alcoolato e 2,2515 di solfuro di carbonio per 100 cc. La temperatura sempre a 0^0.

A = 20,2.

t	x	$A-x$	$\frac{x}{A-x}$	AC
4	8,2	12,0	0,6833	0,1708
6	9,8	10,4	0,9423	0,1570
8	11,0	9,2	1,1956	0,1494
10	12,0	8,2	1,4634	0,1463
12	13,0	7,2	1,8035	0,1504
14	13,6	6,6	2,0606	0,1471
16	14,6	5,6	2,6071	0,1629
18	15,2	5,0	3,0400	0,1688

Media delle AC = 0,1589

Anche queste due reazioni, come era naturale, seguono abbastanza bene la formola di secondo ordine o bimolecolare.

Non credo che con questi soli dati si possano fare considerazioni sopra la maggiore o minore velocità di formazione dei xantogenati coi due diversi metodi con i quali si possono avere perchè anche le piccole variazioni di concentrazione come, ho potuto accertarmi in alcuni assaggi preliminari, hanno grande influenza sulla velocità di reazione e ciò probabilmente in causa di alcune reazioni secondarie che intervengono.

A conferma di ciò faccio notare che là dove la concentrazione è maggiore, cioè nella serie di esperienze fatte con l'idrato di potassio si ha la minore costanza nelle AC, e inoltre che pur essendo diverso il xantogenato alcalino che si forma e diversa la reazione che avviene, la velocità è eguale o quasi quando è pur eguale la concentrazione come nel caso dell' idrato sodico e dell' alcoolato potassico.

Lo scopo del mio lavoro essendo piuttosto la verifica della formola che segue una così interessante reazione, io non ho esteso che in questo senso le mie esperienze, dalle quali si può concludere che in qualunque modo si ottengano i xantogenati alcalini seguono nella loro formazione la formola di secondo ordine o bimolecolare.

Prima di chiudere questa nota adempio al grato dovere di ringraziare il dottor G. Carrara per i consigli e l'aiuto di cui mi fu largo durante le mie ricerche.

Padova. Istituto Chimico della R. Università. Ottobre 1895.

LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXVI. VOL. XXVI. — 1896.

PARTE II.

ROMA

PRESSO

LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXVII.

PARTE SECONDA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 31 luglio 1896)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 31 agosto 1896)

FASCICOLO IIi.

(pubblicato il 15 settembre 1896)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 16 ottobre 1896)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 18 novembre 1896)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 18 dicembre 1896)

ERRATA-CORRIGE

Pagina	Riga	Invece di	Si legga
57	25	prodotto	prodotta
id.	28	inquirente	inquinante
59	24	$3C_6H_5CH_2NHgII.Cl,C_5H_5CH_2NH_2$	$3C_6H_5CH_2NHgH.Cl,C_6H_5CH_2NH_2HCl$
id.	27	$+ C_6H_5CH_2NH_2Cl$	$+ C_6H_5CH_2NH_2ClH$

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Il para-bromotoluene quale solvente nelle ricerche crioscopiche;

di E. PATERNÒ.

Lo sviluppo che hanno preso gli studî crioscopici e le ipotesi e le varie opinioni manifestate per rendersi conto dei casi di anomalia, hanno reso necessario lo studio del comportamento delle sostanze di differente funzione chimica nel maggior numero possibile di solventi. È questo, secondo me, il miglior modo di determinare fino al quanto punto influisca nel comportamento crioscopico la relazione fra la costituzione chimica del solvente e delle sostanze disciolte.

Da questo punto di vista sono già stati esaminati parecchi solventi, e mi basti citare il mio lavoro sulla benzina, quello sul p-xilene pubblicato da me e Montemartini; e l' ultimo di Ampola e Manuelli sul bromoformio. Altri sono in corso di studio.

In questa Nota mi occuperò del p-bromotoluene.

Del p-bromotoluene è stato determinato il colore latente di fusione da Petterson e Widman, e per un prodotto fusibile a $16^0,53$ esso fu trovato eguale a 20,15. Onde con la nota formola di van't Hoff si calcola che la costante dell'abbassamento molecolare deve essere 82,20.

Il p-bromotoluene da me adoperato fu acquistato dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino, e dopo alcuni saggi mi sono convinto che era purissimo, e non era necessaria ulteriore purificazione. Il suo punto di congelamento fu trovato a $26^0,88$.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

I. Sostanz varie.

1. *Benzina.*

N. d'ordine	Concentraziozione	Abbassamento termiometrico	Coefficiente di abbassomento	Abbassamento molecolare
1	0,782	0,83	1,0614	82,79
2	1,438	1,55	1,078	84,07
3	2,875	2,95	1,026	80,36
4	5,620	5,02	0,893	69,67
5	7,383	7,19	0,973	75,96
6	12,351	11,39	0,922	72,914
7	16,500	14,42	0,874	68,167
8	22,421	18,39	0,820	63,976
9	28,450	21,96	0,772	60,206
10	35,655	26,02	0,730	56,920
11	42,925	29,32	0,683	53,278
12	49,526	31,84	0,643	50,14

2. *Toluene.*

N. d'ordine	Concentraziozione	Abbassamento termiometrico	Coefficiente di abbassomento	Abbassamento molecolare
13	0,375	0,38	1,013	93,22
14	0,883	0,85	0,962	88,53
15	2,097	1,92	0,915	84,23
16	3,665	3,26	0,889	81,83
17	5,662	5,05	0,891	82,05
18	7,316	6,22	0,850	78,217
19	9,549	7,90	0,823	75,75
20	12,712	10,17	0,800	73,60
21	17,379	13,37	0,769	70,77
22	2 ,938	16,07	0,732	67,39
23	26,345	18,83	0,714	65,757
24	32,587	21,99	0,674	62,08

3. *Bromuro d'etilene.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamnnto termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
25	0,792	0,38	0,478	89,99
26	2,842	1,80	0,457	85,99
27	6,020	2,63	0,487	82,13
28	17,934	7,23	0,403	75,79
29	24,226	9,45	0,390	73,33
30	31,483	11,81	0,375	70,52
31	39,223	14,07	0,350	65,90
32	58,701	17,85	0,332	62,49

4. *Etilsuccinimide.*

33	0,980	0,63	0,642	81,64
34	3,113	1,86	0,597	75,88
35	5,133	2,84	0,553	70,26
36	7,645	3,98	0,520	60,05
37	10,862	5,18	0,476	60,56
38	13,952	6,19	0,443	56,34
39	16,967	7,04	0,414	52,698
40	23,062	8,84	0,388	48,68
41	29,202	10,86	0,354	45,05
42	39,054	12,52	0,320	40,71
43	45,710	13,67	0,299	37,98

5. *Ossalato d' etile.*

44	0,8885	0,24	0,617	90,19
45	1,4201	0,84	0,591	86,36
46	2,9170	1,67	0,572	88,58

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
47	5,1449	2,78	0,540	78,89
48	7,8301	3,88	0,529	77,28
49	9,8175	4,94	0,503	78,46
50	12,9839	6,24	0,480	70,16
51	15,2547	7,12	0,466	68,14
52	17,6274	8,06	0,457	66,75
		6. *Veratrol.*		
53	0,556	0,35	0,629	86,87
54	1,751	1,07	0,611	84,33
55	2,939	1,79	0,609	84,05
56	4,694	2,79	0,594	82,02
57	6,680	3,88	0,578	79,12
58	9,840	5,13	0,549	75,79
59	11,673	6,49	0,556	76,72
60	15,729	8,39	0,533	73,61
61	20,832	10,49	0,503	69,48
62	26,428	12,67	0,479	66,16
63	32,765	14,99	0,457	63,13
64	38,886	16,89	0,434	59,94
65	45,905	19,29	0,420	57,99
66	51,203	20,66	0,408	55,68
		7. *Tiofene.*		
67	0,4979	0,52	1,044	87,78
68	1,4106	1,44	1,020	85,74
69	2,9571	2,92	0,987	82,94
70	5,0059	4,74	0,946	79,33

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
71	7,8703	7,88	0,937	78,76
72	11,0742	9,82	0,886	74,48
73	16,9788	13,95	0,821	69,03
74	20,2919	16,20	0,818	68,78
75	22,5996	17,60	0,778	65,41

II. Alcaloidi.

8. *Anilina.*

76	0,338	0,32	0,946	88,05
77	1,041	1,01	0,970	90,23
78	2,534	2,15	0,848	78,90
79	4,926	3,75	0,761	70,79
80	7,750	5,53	0,713	66,36
81	10,589	7,07	0,667	62,09
82	14,182	8,56	0,608	56,18
83	20,120	10,67	0,530	49,319
84	29,422	13,20	0,451	41,94
85	46,011	16,71	0,363	33,77

9. *Piridina.*

86	0,375	0,35	0,933	73,78
87	1,1927	1,15	0,964	76,17
88	2,2587	2,16	0,956	75,54
89	4,2609	4,05	0,950	75,09
90	7,5138	6,91	0,919	72,65
91	16,4037	13,20	0,804	63,57
92	30,5289	20,85	0,683	54,36

III. Alcooli.

10. *Alcool etilico.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
98	0,259	0,48	1,660	76,78
94	0,591	0,85	1,488	66,16
95	1,081	1,81	1,212	55,74
96	1,895	1,77	0,984	42,98
97	8,612	2,40	0,664	80,56
98	5,841	8,16	0,541	24,88
99	10,915	8,88	0,855	16,85
100	19,188	5,86	0,866	14,08
101	40,574	6,79	0,167	76,98

IV. Acidi.

11. *Acido acetico.*

102	0,8895	0,84	1,001	60,09
108	1,1250	0,88	0,782	46,988
104	2,2485	1,61	0,716	42,96
105	8,8188	2,60	0,680	40,85
106	5,8217	8,64	0,625	87,51
107	19,0806	8,04	0,422	25,85
108	84,7406	11,42	0,328	19,72

V. Fenoli.

12. *Fenol.*

109	2,179	1,52	0,697	65,57
110	8,903	2,40	0,615	57,80
111	5,814	3,11	0,584	50,17

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
112	7,900	3,70	0,468	44,02
113	9,391	4.18	0,445	41,84
114	11,612	4,75	0,409	38,45
115	13,895	5,31	0,382	35,92
116	16,515	5,85	0,354	33,297
117	20,094	6,51	0,324	30,45
118	22,578	7,03	0,311	29,267
119	28,012	7,81	0,278	26,21
120	30,726	8,31	0,270	25,42
121	35,337	9,05	0,256	24,07
122	40,008	9,64	0,241	22,65
123	42,877	10,07	0,235	22,07

13. *Paracresol.*

124	0,411	0,30	0,729	78,83
125	1,029	0,68	0,660	71,37
126	1,794	1,05	0,585	63,21
127	2,721	1,49	0,547	59,12
128	3,979	1,95	0,490	52,927
129	5,767	2,54	0,440	47,567
130	9,025	3,42	0,378	40,920
131	12,986	4,34	0,334	36,09
132	17,744	5,28	0,297	32,137
133	23,269	6,32	0,271	29,33
134	29,118	7,27	0,249	26,96
135	38,959	8,97	0,230	24,86

14. *Timol.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
136	0,369	0,20	0,542	92,68
137	3,402	1,76	0,517	88,46
138	5,128	2,55	0,497	85,08
139	7,527	3,51	0,466	79,74
140	9,933	4,38	0,441	75,899
141	13,057	5,48	0,419	71,768

Da una semplice ispezione delle tavole che precedono si vede subito che il bromotoluene si comporta in modo analogo agli idrocarburi ed ai loro prodotti di sostituzione alogenici o nitrici (benzina, p-xilene, bromuro di etilene, bromoformio, nitrobenzina). Si ottengono cioè risultati normali con le sostanze neutre in generale e con gli alcaloidi, circa metà dei normali per gli acidi; in quanto agli alcooli ed i fenoli si hanno risultati normali o prossimi ai normali in soluzioni molto diluite, i quali col crescere della concentrazione si allontanano sempre più ed in modo rapidissimo per gli alcooli, meno rapido pei fenoli.

In quanto al numero da scegliere per costante dell'abbassamento molecolare, risulta quanto segue dalle esperienze indicate.

Per la benzina	le esp. n.	1 a 5	danno in media	79,22
„ toluene	„ „	14 a 17	„ „ „	84,16
Per il bromuro di etilene	„ „	25 a 28	„ „ „	83,47
Per l'ossalato di etile	„ „	46 a 50	„ „ „	79,91
Per il veratrol	„ „	54 a 59	„ „ „	82,03
„ tiofene	„ „	68 a 71	„ „ „	83,98
Per l'anilina	„ „	77 a 80	„ „ „	81,99

Media generale 82,10.

Numero che può dirsi coincidente con quello calcolato con la formola di van't Hoff.

Il bromotoluene per le sue estese proprietà solventi, per la facilità di averlo puro e conservarlo lungamente inalterato e più di tutto perchè non presenta fenomeni di surfusione, è uno dei solventi più raccomandabili per le determinazioni crioscopiche.

Il veratrol come solvente nelle ricerche crioscopiche;

di E. PATERNÒ.

L'etere bimetilico della pirocatechina $C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$ o veratrol si presta abbastanza bene come solvente nelle ricerche crioscopiche. Quello da me adoperato proveniva dalla fabbrica di Kalhbaum di Berlino, e purificato per distillazione e poi per cristallizzazione frazionata, aveva il ponto di congelamento a 22^0,53.

Non ho fatto di questo solvente uno studio molto esteso, ma mi sono limitato alle esperienze necessarie per dedurne il comportamento dei composti di varia funzione chimica, al fine cennato nella precedente Nota sul parabromotoluene.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti :

I. *Benzina.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1	0,6970	0,59	0,846	65,99
2	1,7648	1,42	0,804	62,71
3	2,7843	2,17	0,775	60,45
4	8,6788	2,80	0,761	59,86
5	5,2825	4,025	0,761	59,36
6	7,0686	5,165	0,780	56,94
7	9,8277	7,06	0,718	. 56,00
8	18,7121	9,38	0,684	53,36

2. *Paraxilene.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
9	0,689	0,49	0,711	75,38
10	1,909	1,17	0,613	64,96
11	4,273	2,53	0,592	62,76
12	8,085	4,51	0,558	59,12
13	11,619	6,30	0,542	57,47
14	15,921	8,07	0,506	53,73
15	21,308	10,18	0,475	50,89
16	25,506	11,76	0,461	48,87
17	30,768	13,37	0,434	46,06
18	52,873	21,67	0,409	48,44

3. *Bromotoluene.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
19	1,469	0,59	0,401	68,68
20	5,970	2,27	0,380	65,02
21	10,512	3,83	0,364	62,80
22	17,468	6,00	0,343	58,78
23	32,122	9,27	0,288	49,35
24	41,122	12,31	0,299	51,19
25	52,471	14,89	0,283	48,52

4. *Tiofene.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
26	0,8460	0,56	0,6619	55,60
27	2,0413	1,45	0,7103	59,66
28	3,1287	2,31	0,738	62,01
29	4,2827	3,21	0,7495	62,96
30	7,2804	5,42	0,7444	62,96
31	10,7332	7,66	0,7136	59,94
32	18,0158	12,14	0,5628	47,28

5. *Anilina.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
33	1,1448	0,80	0,6988	64,99
34	2,2997	1,66	0,7218	67,13
35	3,4693	2,74	0,7897	73,45
36	4,5894	3,57	0,7778	72,34
37	8,0316	5,72	0,7120	66,23
38	13,3336	9,16	0,6869	63,89
39	17,1924	11,92	0,6930	64,48

6. *Piridina.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
40	0,8904	0,71	0,7974	62,99
41	2,0243	1,50	0,7409	58,53
42	5,8287	2,72	0,7104	56,12
43	8,4137	5,70	0,6788	53,63
44	12,7752	8,12	0,6356	50,21
45	17,6906	10,80	0,6104	48,22
46	21,2200	13,62	0,5947	46,98

7. *Alcool etilico.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
47	0,5365	0,66	1,232	56,68
48	1,2339	1,44	1,167	53,68
49	2,2626	2,50	1,104	50,82
50	4,3597	4,69	1,075	49,48
51	6,6411	6,30	0,9486	43,63
52	9,9628	7,84	0,7869	36,19
53	13,6531	9,32	0,6826	31,40
54	17,8145	10,52	0,5905	27,16
55	23,8911	11,80	0,4999	22,72

8. *Etere bietilico della glicerina.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
56	0,5970	0,285	0,4778	70,65
57	1,2949	0,57	0,4400	65,14
58	2,0960	0,89	0,4246	62,84
59	8,2526	1,88	0,4089	60,51
60	5,6010	2,18	0,8890	57,60
61	9,1768	8,80	0,8597	58,24
62	22,8459	6,68	0,2989	44,24
63	87,8110	9,79	0,2620	88,88
		9. *Alcool benzoico.*		
64	0,6064	0,86	0,598	64,04
65	1,8880	1,11	0,608	65,12
66	8,8115	2,14	0,561	60,59
67	5,7355	8,08	0,586	57,89
68	7,8778	4,11	0,521	56,27
69	10,0088	5,61	0,557	60,15
70	13,0064	7,68	0,471	50,87
71	16,2797	7,96	0,484	52,70
72	21,0059	8,68	0,412	44,49
		10. *Fenol.*		
78	1,7490	1,84	0,766	72,018
74	8,7180	2,64	0,710	66,74
75	12,208	8,81	0,681	64,01
76	16,926	11,64	0,780	68,70
77	20,782	14,82	0,715	67,19
78	27,000	20,06	0,744	69,90
79	81,656	22,64	0,715	67,81

11. *Timol.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
80	0,548	0,25	0,456	68,40
81	1,124	0,48	0,427	64,05
82	2,468	1,08	0,438	65,70
83	4,843	2,00	0,413	61,95
84	13,564	5,71	0,421	63,15
85	21,980	9,10	0,414	62,10
86	40,482	17,15	0,423	63,45

12. *Acido acetico.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
87	0,3500	0,31	0,8857	53,14
88	0,9424	0,84	0,8913	53,48
89	2,0015	1,72	0,8593	51,56
90	3,3703	2,73	0,8100	48,60
91	5,6108	4,28	0,7628	45,76
92	8,2676	5,90	0,7136	42,81
93	11,6485	7,65	0,6570	39,42
94	19,4870	11,10	0,5696	34,17

13. *Acido valerianico.*

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
95	0,505	0,30	0,594	60,59
96	1,012	0,63	0,622	63,44
97	1,788	1,11	0,621	63,34
98	3,771	1,95	0,517	52,83
99	6,092	3,01	0,494	50,39
100	9,927	4,59	0,462	47,12
101	19,234	7,44	0,368	37,54
102	40,941	12,45	0,304	31,01

Nei risultati che precedono, la prima cosa che colpisce si è, che sebbene gli eteri dei fenoli abbiano ordinariamente un comportamento chimico molto simile agli idrocarburi, purtuttavia nel comportamento crioscopico del veratrol non si ha nessuna analogia con quello della benzina, p-xilene, bromotoluene ed in generale con gli idrocarburi ed i loro prodotti di sostituzione nitrati o alogenati (nitrobenzina, bromuro di etilene, bromoformio). In generale può dirsi che nel veratrol tutte le sostanze di varia funzione chimica hanno un comportamento eguale, e che perciò dobbiamo considerare come normale.

È poi notevole anche il fatto che l'anilina, il fenol ed il timol hanno un comportamento eccezionalmente costante col variare della concentrazione, e si comportano in modo più regolare degli stessi idrocarburi.

Fra i solventi finora studiati, il veratrol presenta senza dubbio un'analogia di comportamento col benzofenone esaminato da Eykmann ([1]) e l'acetofenone studiato da Garelli e Montanari ([2]), per quanto è possibile di giudicare dalle esperienze conosciute specialmente pel benzofenone.

È noto che L'Espieau ([3]) adoperando l'acido solforico monoidrato come solvente, ha osservato che non bisogna fare la lettura del termometro dopo una rapida agitazione, perchè l'agitazione, produce un abbassamento della temperatura segnata; sospesa l' agitazione il termometro sale e si ferma per un tempo abbastanza lungo, ma riabbassa se si agita nuovamente per risalire poi alla temperatura primitiva se di nuovo si sospende. Lo stesso fenomeno hanno osservato Kunster per talune soluzioni acquose ([4]), Garelli e Montanari per le soluzioni nell'acetofenone. In modo perfettamente analogo si comporta il veratrol; onde per avere determinazioni precise bisogna sospendere l'agitazione appena comincia la cristallizzazione del solvente; è pure utile, dopo un istante di riposo, agitare ancora per qualche secondo, con che la temperatura che per effetto della nuova agitazione si era riabbassata, sale più rapidamente al suo massimo. Così per es. nelle determinazioni con acido valeria-

([1]) Zeitschrift Phys. Chemie, t. IV, p. 504.
([2]) Gazz. chim., XXIV, II, p. 244.
([3]) Zeitschrift Phys. Chemie, t. XIII, p. 450.
([4]) Bulletin de la Société Chimique, t. XI, p. 72, 1894.

nico, in una esperienza nella quale la solidificazione cominciò a 17°,35, sospesa l'agitazione il termometro salì lentissimantente a 17°,41; agitando allora per un istante, discese nuovamente a 17°,35, ma cessando l'agitazione salì rapidamente a 17°,92; questo andamento l'ho potuto osservare parecchie volte.

In quanto alla costante da scegliere per la depressione molecolare nel veratrol, dalle esperienze riportate si ricavano i seguenti dati :

			media
Benzina	esperienze	n. 1 a 5	61,57
P-xilene	"	" 10 a 11	63,86
P-bromotoluene	"	" 19 a 21	63,33
Tiofene	"	" 26 a 30	60,06
Anilina	"	" 33 a 36	69,48
Etere della glicerina	"	" 56 a 60	61,66
Alcool benzoico	"	" 64 a 66	63,25
Fenol	"	" 73 a 79	66,74
Timol	"	" 80 a 86	64,11
Acido valerianico	"	" 96 a 97	63,79
		Media generale	63,78

E però si può provvisoriamente scegliere quale costante dell'abbassamento molecolare nel veratrol il numero 64. Non essendo conosciuto il calorico latente di fusione del veratrol, manca la possibilità del controllo con la formola di van't Hoff. Calcolando con la regola empirica di Raoult, cioè moltiplicando il peso molecolare del veratrol per la costante 0,62 si ottiene il numero 85,56 che molto si allontana da quello trovato sperimentalmente.

Prima di porre fine a questa Nota mi si permetta di richiamare l'attenzione sopra un fatto che è finora sfuggito a quei chimici, che studiando la legge di Raoult hanno voluto trovar la causa di molte anomalie nella formazione di soluzioni solide e nell'analogia fra la costituzione del solvente e quella della sostanza disciolta. Senza togliere alcun valore alle osservazioni ed alle considerazioni fatte, delle quali talune particolarmente sono della massima importanza, è un fatto che la solubilità relativa della sostanza disciolta e del solvente debba essere causa di comportamento ano-

malo io molti casi pei quali l'origine dell'anomalia si è ricercata altrove. Nei casi in cui vi è grande differenza fra il punto di fusione del solvente e della sostanza disciolta, il fenomeno è difficile che sfugga; così per le soluzioni di acido salicilico in benzina, da me studiate nel 1889, si constata subito il punto di saturazione oltre il quale la temperatura di congelamento del miscuglio non si abbassa più, e si separa invece insieme al solvente la sostanza disciolta. Ma nei casi nei quali questa differenza notevole non esiste, il fenomeno può sfuggire, come è sfuggito a me parecchie volte e forse anche ad altri, ed allora da un lato la separazione della sostanza insieme al solvente è dovuta alla saturazione, e dall'altro lato le determinazioni fatte sono relative a miscugli molto complessi. Un esempio spiegherà meglio il mio concetto. Sono state fatte numerose esperienze crioscopiche coi miscugli di acido acetico e benzina. Ora da esperienze di Duclaux (1) è noto che un miscuglio a volumi eguali di queste due sostanze, che è perfettamente omogenea alla temperatura di 15-20°, s'intorbida e si separa in due strati alla temperatura di 11°, e di questi due strati quello superiore contiene il 33,3 % di acido acetico, quello inferiore invece il 63,5. È evidente che in questo caso nelle varie determinazioni crioscopiche, che si sono fatte, si è dovuto separare cristallizzato in molti casi un miscuglio di acido acetico e di benzina, senza che si sia formata più per ciò soluzione solida e senza analogia di composizione chimica fra le due sostanze. La temperatura osservata in questi casi è stata, senza dubbio, la media della temperatura di congelamento dei due miscugli di acido acetico e benzina che compongono l'intera massa.

Ritornerò fra breve su questo importante argomento che ho voluto per ora soltanto accennare di volo.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

---

(1) Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. VII, p. 264, 1876.

Sopra la nitroidrossilammina;

memoria di A. ANGELI.

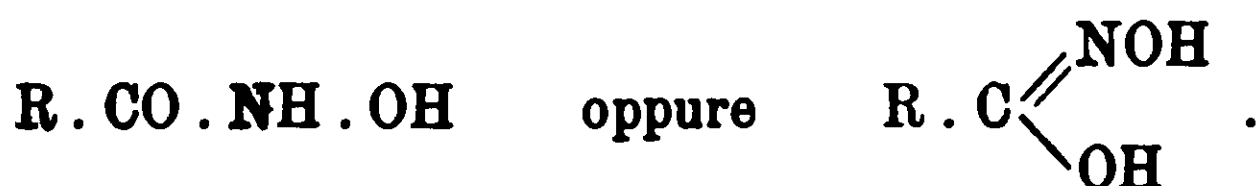
(Giunta il 19 marzo 1896).

È noto da parecchio tempo che l'idrossilammina, per azione dei cloruri dei radıcali acidi oppure delle loro anidridi, con grande facilità può dare origine a composti della forma

R.CO.NH.HO ,

che vennero chiamati acidi ossammici.

Come si vede, queste sostanze si possono considerare come idrossilammine sostituite con radicali acidi, ed analogamente a quanto vale per le ammidi, anche ad esse si potranno attribuire le due formole di struttura :

$$R.CO.NH.OH \qquad \text{oppure} \qquad R.C\begin{matrix}\nearrow NOH \\ \searrow OH\end{matrix} .$$

Un altro metodo di preparazione è stato proposto da Jeanrenaud e consiste nel far reagire gli eteri degli acidi sopra l' idrossilammina in presenza di alcali.

In questo modo si ottengono i sali degli acidi ossammici.

Tutte queste reazioni vennero finora effettuate soltanto con i derivati degli acidi organici e naturalmente hanno sempre condotto a derivati organici dell'idrossilammina.

Presentava quindi uno speciale interesse il ricercare se per mezzo degli stessi processi si potesse giungere ad introdurre nell' idrossilammina anche i residui degli acidi minerali. A questo riguardo giova prima di tutto far osservare che dei diversi metodi che permettono di preparare gli acidi ossammici ed ai quali ho accennato, quelli che si fondano sull'impiego dei cloruri dei radicali acidi oppure delle anidridi si presentano a prima vista come i meno adatti. Così per es. impiegando i cloruri ed operando con soluzioni acquose di idrossilammina, con tutta probabilità il cloruro acido verrebbe decomposto dall' acqua prima che possa reagire con l' idrossilam-

mina. Meno conveniente ancora si presenta l'impiego delle anidridi, anche per il fatto che queste sostanze sono, in generale, di poco agevole preparazione.

La preparazione inoltre degli acidi in parola, per mezzo di questi reattivi, sarebbe naturalmente subordinata anche alla possibilità della loro esistenza allo stato libero.

Per tutte queste ragioni io ho data la preferenza al metodo di Jeanrenaud e di Hantzsch e che consiste appunto nell'impiego degli eteri; gli eteri hanno inoltre il vantaggio di essere sostanze assai più stabili e permetterebbero di ottenere direttamente i sali degli acidi idrossammici.

Io ho incomiciate le mie esperienze col nitrato etilico, il quale è uno dei più facilmente accessibili. Il prodotto da me impiegato proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e bolliva esattamente a 87°. Ho operato in soluzione alcoolica in presenza di etilato sodico.

In tal modo sono arrivato ad un composto il quale con grande probabilità è da considerarsi come il sale sodico della nitroidrossilammina (ossinitrammide):

$$H_2N_2O_3$$

che ancora non si conosceva.

Ad una soluzione, piuttosto concentrata, di tre atomi di sodio nell'alcool assoluto si aggiunge una soluzione alcoolica satura a caldo di una molecola di cloridrato di idrossilammina. Il cloruro sodico che in tal modo si forma viene immediatamente separato per mezzo di filtrazione alla pompa, ed al liquido limpido ottenuto si aggiunge una molecola di nitrato di etile. Se è necessario, si raffredda immergendo nell'acqua la bevuta in cui si opera. Seguendo esattamente queste prescrizioni, dopo pochi istanti va separandosi una polvere bianca, che col tempo va aumentando. Dopo circa un'ora si raccoglie sul filtro, si lava con alcool ed etere e si pone a seccare nel vuoto sopra l'acido solforico.

Il composto in tal modo ottenuto si presenta sotto forma di una polvere bianchissima, molto solubile nell'acqua. Per questo motivo non mi è stato finora possibile di purificarla ulteriormente. Dalla soluzione acquosa, per aggiunta di alcool, si separa un liquido denso che altro non è che una soluzione acquosa e concentratis-

sima del sale primitivo. Il sale in tal modo ottenuto è reso impuro da piccole quantità di nitrato e carbonato sodico e traccio di sostanza organica.

Le seguenti analisi però dimostrano ohe la sostanza è in gran parte costituita dal sale

$$Na_2N_2O_2 .$$

I. gr. 0,5262 del sale diedero gr. 0,5850 di solfato sodico.
II. gr. 0,1534 del sale dettero cc. 28,6 di azoto a 11°,7 e 766 mm.
Da cui in 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Na	36,01	—	37,70
N	—	22,33	22,94

In modo assai più facile riesce invece la purificazione del sale di bario, il quale oltre all'essere pochissimo solubile nell'acqua, presenta anche il vantaggio di essere molto più stabile.

A questo scopo si tratta la soluzione diluita e filtrata del sale sodico, appena preparato, con una soluzione del pari diluita di cloruro di bario. Si forma immediatamente un precipitato bianco voluminoso che poco a poco si deposita sul fondo del bicchiere sotto forma di una polvere bianca, pesante, costituita da minutissimi cristallini. Il prodotto in tal modo ottenuto si lava con acqua fredda fino a che le acque di lavaggio non intorbidano più col nitrato di argento, dopo averle acidificate con acido nitrico.

Il sale di bario così preparato, asciugato all'aria, sul cloruro di calcio oppure nel vuoto sopra acido solforico, trattiene una molecola di acqua che non perde anche se riscaldato a 100°.
Gr. 0,5312 di sostanza diedero gr. 0,5350 di solfato di bario.
In 100 parti :

	trovato	calcolato per BaN_2O_2, H_2O
Ba	59,21	59,30

Il sale di bario perde invece facilmente l'acqua di cristallizzazione per riscaldamento a 115-120°.

Gr. 0,8671 del sale diminuirono di gr. 0,0674.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per BaN_2O_3, H_2O
H_2O	7,77	7,79

Una determinazione di bario nel sale anidro diede i seguenti numeri:

Gr. 0,5140 del sale diedero gr. 0,5632 di solfato di bario.

Sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per BaN_2O_3
Ba	64,42	64,32

Tanto il sale di bario come il sale sodico per trattamento con acidi minerali ed anche con l'acido acetico, immediatamente si decompongono con sviluppo tumultuoso di biossido d'azoto. La reazione procede in modo pressochè quantitativo nel senso rappresentato dall'eguaglianza:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O .$$

Gr. 0,2360 di sostanza diedero cc. 48,5 di biossido di azoto a 11° e 756 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per BaN_2O_3
NO	26,06	28,16

La differenza trovata, oltre ad errori sperimentali probabilmente è dovuta a reazioni secondarie che possono effettuarsi in piccolissima parte. Il gas che in tal modo si ottiene viene completamente assorbito da una soluzione di solfato ferroso.

Caratteristico è il comportamento dei sali di sodio e di bario, i sali che io finora ho studiato con qualche dettaglio.

Per riscaldamento entrambi si decompongono con sviluppo di biossido d'azoto; il residuo è in gran parte costituito da ossido di sodio o di bario. Evidentemente la reazione si potrà esprimere con l'eguaglianza

$$BaN_2O_3 = BaO + 2NO .$$

La soluzione acquosa del sale sodico, per ebollizione, facilmente viene decomposta, e nel liquido alcalino si riscontrano piccole quantità di nitrito e nitrato sodico, evidentemente provenienti dai vapori rossi che si producono per azione dell'aria sul biossido d'azoto che si svolge.

Molto più stabile è invece il sale di bario, che si mentiene inalterato anche dopo lunga ebullizione con acqua. Il sale di bario si conserva assai bene anche all'aria; il sale sodico invece si conserva a lungo solamente se si tiene nell'essiccatore oppure ben chiuso.

La soluzione acquosa del sale sodico dà un precipitato bianco per trattamento con acetato di piombo. Con sublimato corrosivo dà luogo prima ad una colorazione gialla del liquido; in seguito si separa un precipitato che iu presenza di sale sodico viene ridotto a mercurio metallico. Precipita in bianco con solfato di cadmio, e con nitrato d'uranio dà luogo ad una intensa colorazione rosso bruna che per riscaldamento scompare.

Con nitrato di argento, in soluzione diluitissima, si forma dapprima un precipitato giallo che dopo qualche secondo diventa nero per separazione di argento metallico.

Dopo alcuni minuti, e più facilmente per riscaldamento, riduce anche il liquido di Fehling.

Per trattamento con cloruro ferrico dà luogo ad una colorazione rosso-violetta che dopo qualche istante passa al bruno. Questa reazione, come è noto, è caratteristica anche per gli acidi idrossammici organici.

Con solfato ferroso, il liquido imbrunisce debolmente; acidificando con acido cloridrico diluito assume tosto la colorazione intensamente bruna, caratteristica delle soluzioni di biossido di argento nel solfato ferroso. Per ebullizione si svolge NO ed il liquido si scolora.

Del pari interessanti sono le proprietà esplosive dei miscugli contenenti il sale sodico della nitroidrossilammina, proprietà che naturalmente si osservano meno spiccate quando si impieghi il sale di bario.

A questo riguardo si osserva una analogia rimarchevole fra questi sali ed i clorati.

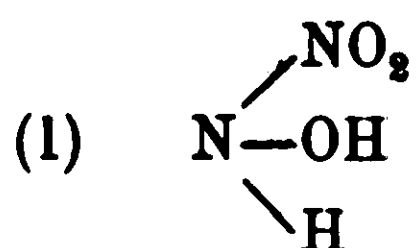
Un miscuglio del sale sodico con zolfo e carbone, oppure con solfuro di antimonio per contatto di un corpo acceso esplode con grande violenza. Del pari sono esplosivi i miscugli con solfocianato

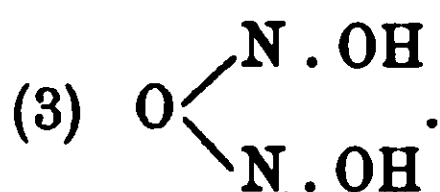
sodico, oppure con ipofosfito. La miscela con fosforo rosso detona per percussione con una violenza paragonabile a quella del miscuglio di fosforo rosso e clorato di potassio (miscuglio di Armstrong). È però assai meno sensibile all'urto. Molto probabilmente questo comportamento non è estraneo ad un altro fatto che io ho avuto occasione di mettere in rilievo per la prima volta due anni or sono, e che si riferisce alle differenze che si riscontrano nei miscugli esplosivi contenenti nitrati e nitriti.

Secondo il suo modo di formazione

$$C_2H_5 . O . NO_2 + NH_2 . OH = C_2H_5 . OH + (NO_2)NH . OH$$

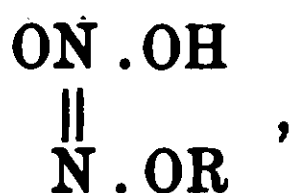
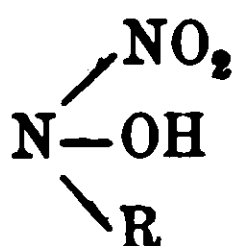
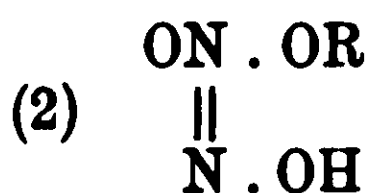
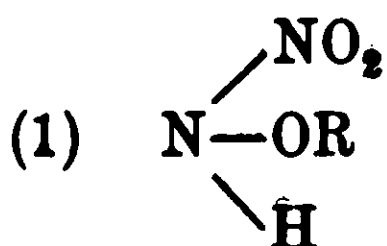
e per analogia a quanto si ammette per i corrispondenti derivati organici, alla nuova sostanza, che a quanto sembra non esiste allo stato libero, molto probabilmente spetta la struttura

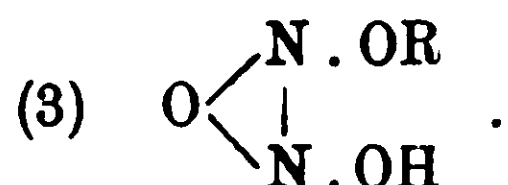
(1) $N \begin{cases} NO_2 \\ OH \\ H \end{cases}$

È chiaro però che il composto avrebbe potuto subire una trasposizione intramolecolare, per assumere per es. la costituzione rappresentata dai seguenti schemi:

(2) $\begin{matrix} ON . OH \\ \| \\ N . OH \end{matrix}$ (3) $O \begin{cases} N . OH \\ N . OH \end{cases}$.

Il decidere però con sicurezza quale sia la costituzione del nuovo composto, come si vede, è un problema tutt'altro che facile, anche per il fatto di nuovi mutamenti che potrebbero avvenire quando lo si assoggetti ai diversi trattamenti.

Io ho già incominciato a studiare l'azione dei joduri alcoolioi sopra i sali; è chiaro che per le formole (1) e (2) saranno possibili due monoeteri isomeri:

(1) $N \begin{cases} NO_2 \\ OR \\ H \end{cases}$ $N \begin{cases} NO_2 \\ OH \\ R \end{cases}$

(2) $\begin{matrix} ON . OR \\ \| \\ N . OH \end{matrix}$ $\begin{matrix} ON . OH \\ \| \\ N . OR \end{matrix}$,

mentre uno solo se ne potrà ottenere dalla formola simmetrica

$$(3)\quad O\langle\begin{array}{l}N.OR\\ \mid\\ N.OH\end{array} .$$

Questo però che sopratutto interessa di far osservare si è che i composti $Me''N_2O_3$ corrispondono ad uno dei possibili idrati del biossido di azoto bimolecolare N_2O_2. A questo riguardo farò notare che sebbene la densità di vapore conduca ad attribuire al biossido di azoto la formola semplice NO, pure nella maggior parte delle reazioni questa sostanza si comporta come se le spettasse la formola raddoppiata,

$$N_2O_2$$

nella quale gli atomi di azoto sono direttamente riuniti fra loro. Così per. es. è noto che il biossido di azoto può addizionarsi ai solfiti alcalini per dare i sali dell'acido nitrosoidrossilaminsolfonico, cui molto probabilmente spetta la struttura

$$O\langle\begin{array}{l}N.OMe'\\ \mid\\ NSO_3Me'\end{array} \quad \text{oppure} \quad N\begin{array}{l}\diagup NO\\ -SO_3Me'\\ \diagdown OMe'\end{array} .$$

In questi sali i due atomi di azoto sono, senza dubbio, riuniti fra loro direttamente, giacchè, come recentemente ha dimostrato il Duden, per riduzione moderata con amalgama di sodio, danno origine ad idrazina.

Lo stesso vale per quella classe di composti che si chiamano isonitrammine e che il Traube ottiene per azione del biossido di azoto sopra l'acetone etc. in presenza di etilato sodico. Sebbene sia ancora discussa quale formola di struttura spetti a questi interessanti composti, anche qui giova far notare che per riduzione danno origine del pari ad idrazina. Molto probabilmente lo stesso vale anche per il cosidetto acido dinitroetilico che il Frankland ha preparato dal prodotto di addizione del biossido di azoto con lo zincoetile.

Tutte queste ragioni dimostrano, per quanto diverse esse sieno,

che il biossido di azoto si comporta come se gli spettasse la formola

$$N_2O_2 .$$

Ricordando gli ossidi dell'azoto e gli acidi che loro corrispondono

N_2O	$N_2O_2H_2$
$NO(N_2O_2)$	—
N_2O_3	NO_2H
N_2O_4	NO_2H , NO_3H
N_2O_5	NO_3H

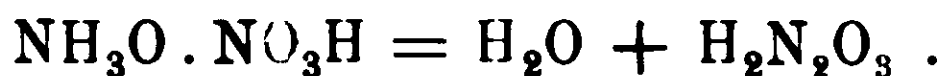
si vede come la sostanza da me scoperta colmi la lacuna esistente fra l' acido iponitroso e l' acido nitroso, giacchè essa rappresenta l'idrato corrispondente al biossido d'azoto bimolecolare

$$N_2O_2 + H_2O.$$

Al pari dell'acido iponitroso che non si conosce allo stato libero, anche l'acido $H_2N_2O_3$ (nitroidrossilammina) si scinde tosto noi suoi due componenti quando si cerca di metterlo in libertà dai suoi sali.

Resta da vedersi se sia possibile di preparare la nitroidrossilammina anche per via inorganica ; ora però che se ne conoscono le proprietà questo problema apparisce tutt'altro che facile.

La via che si presenta per la prima, starebbe nel sottrarre una molecola di acqua dal nitrato d'idrossilammina

$$NH_3O . NO_3H = H_2O + H_2N_2O_3 .$$

Ma naturalmente, come era da prevedersi, il nitrato d'idrossilammina sottoposto all' azione dei disidratanti (per es. dell'acido solforico, secondo Thiele) tosto si decompone con sviluppo di biossido d'azoto. È molto probabile che in tal modo si formi in una prima fase la nitroidrossilammina, la quale però tosto viene decomposta. Anche giovandosi dei mezzi alcalini sarà del pari difficile di raggiungere lo scopo, giacchè in tal modo non si farà che spostare l'idrossilammina.

Da alcune esperienze preliminari che ho eseguite, anche dal ni-

trito d'amile, per azione dell'idrossilammina ho ottenuto in piccola quantità un sale, molto alterabile all' aria e che facilmente viene decomposto dagli acidi. Non precipita con cloruro di bario e con nitrato d' argento dà un precipitato giallo, voluminoso che dopo qualche tempo annerisce. È noto invece che l'iponitrito d'argento è un sale stabile e che anche per ebullizione con acqua mantiene il suo colore giallo caratteristico.

Ulteriori esperienze dimostreranno se la sostanza in tal modo ottenuta sia un sale della nitrosoidrossilammina, isomera dell'acido iponitroso.

Continuerò lo studio di questi composti.

Bologna, febbraro 1896.

Sulla preparazione del ferricianuro d' ammonio;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta il 23 marzo 1896*).

Esaminando tutti i varii metodi riportati nella letteratura chimica per la preparazione del ferricianuro d'ammonio, si può provare, che nessuno di essi risponde allo scopo sia pei resultati quantitativi, sia per quelli di purezza.

Si cita per esempio, per la preparazione di tale composto, l'azione del cloro sul ferrocianuro d'ammonio, via analoga a quella che si segue per la preparazione del ferricianuro di potassio, ma trascurando ancora gli inconvenienti che derivano per l'azione del cloro sui ferricianuri in genere e più specialmente nel ferrocianuro di ammonio, non possiamo far a meno d'osservare che i mezzi di preparazione del ferrocianuro d'ammonio stesso sono deficientissimi e pochissimo pratici.

Così, quando si fa digerire il bleu di Prussia, in una soluzione d'ammoniaca concentrata, non si ottiene che quantità piccolissime di ferrocianuro d'ammonio e difficilmente purificabile. Nè resultati migliori l'abbiamo per l'azione del carbonato di ammonio sul ferrocianuro di piombo per quanto tale preparazione venga riportata

come una delle più eccellenti e venga comunemente usata [1].

La neutralizzazione con ammoniaca dell'acido ferricianidrico sarebbe il miglior modo di preparazione; ma la facile alterabilità dell'acido ferrocianidrico la rende poco pratica.

Dodgers suggerisce come un buon metodo di preparazione del ferricianuro di potassio, la mescolanza della soluzione acquosa di tra molecole di solfato potassico d'una di solfato ferrico e di precipitare questa mescolanza con cianuro di bario. Ho voluto tentare se il medesimo resultato si avesse anche per il ferricianuro d'ammonio sostituendo in questo caso al solfato potassico quello ammonico; ma debbo confessare che non sono stato capace di avere neppure una traccia di ferricianuro d' ammonio e sono stato così sorpreso di tale resultato che ho voluto ripetere la preparazione del ferrocianuro di potassio con simile processo; (forse dipenderà dal non essermi messo nelle condizioni volute dall'autore, del quale disgraziatamente non ho potuto avere la memoria originale) i resultati sono stati gli stessi che per quelle d'ammonio, cioè nessuna formazione di ferrocianuro di potassio. Però dubito che il signor Dodgers non abbia lavato bene il cianuro di bario fino a completa eliminazione di cianuro di potassio, ciò ohe richiede molto tempo, e che perciò la formazione del ferricianuro di potassio non dipenda dalla scomposizione del cianuro di bario per il solfato di ferro e di potassio; ma solamente per l'azione del sale ferrico sul cianuro di potassio contenuto nel cianuro di bario come impurità.

Ora interessando a me la preparazione del ferricianuro d' ammonio per l'applicazione che ne ho fatto nell'analisi qualitativa [2] ho eseguito numerosi tentativi in proposito e mi sono convinto che l'unico modo di pratica preparazione e che dà un prodotto puro è quantitativo è il seguente:

Per mezzo del ferricianuro di potassio preparo il ferricianuro di argento, il quale raccolto lo lavo fino a che il liquido filtrato con un sale ferroso non dà più la reazione dei ferricianuri. Asciugato e pesato lo faccio digerire con una quantità pesata di cloruro di ammonio corrispondente alla quantità di ferricianuro d'argento,

(1) " Ueber einige Cyanverbindungen „ von Angrist Betta. Annalen der Pharmacie Band. XXIII, pag. 120, I, 1887.

(2) N. Tarugi, " Esclusione del solfuro ammonico dell' analisi qualitativa „. Estratto dalla Gazz. chim. ital. t. XX, p. II, 1895.

instantaneamente succede la doppia decomposizione e si forma cloruro di argento e ferricianuro d'ammonio; non rimane che filtrare, evaporare e così solamente ho potuto avere del ferricianuro d'ammonio purissimo e in qualunque quantità. E la comodità è anche maggiore perchè con tale processo si può preparare, oltre il sale, qualunque soluzione titolata di ferricianuro d'ammonio, senza incorrere nel più piccolo degli errori. Perciò basta avere una soluzione normale di nitrato d'argento; un dato numero di cm.^{3} di essa si precipita con ferricianuro di potassio in eccesso, si lava bene il precipitato che si forma e si fa poi digerire con un ugual numero di cm.^{3} di una soluzione pure normale di cloruro d'mmonio. Si filtra e così possiamo essere sicuri di avere una soluzione titolata di ferricianuro d'ammonio purissimo.

Proprietà del ferricianuro d'ammonio.

Contrariamente a quello che afferma il signor Bette nella sua memoria " uber einige Cyanverbindungen " [1] il ferricianuro di ammonio si presenta in piccolissimi cristalli verdi e che si alterano stando all'aria colorandosi ai bordi leggermente in azzurro. Le sue soluzioni però tanto concentrate che diluite sono stabilissime nè si alterano neppure lasciate a sè in vasi scoperti.

Il Bette descrive il suo ferricianuro in cristalli prismatici di color rosso rubino, stabilissimi e afferma d'averlo ottenuto puro; però tenendo dietro a tutto il processo di preparazione, tralasciando la questione quantitativa giacchè è miserissima, non so se si possa essere abbastanza garentiti.

Il Bette per la preparazione del ferricianuro d'ammonio si parte dall'azione del cloro nel ferricianuro d'ammonio preparato alla sua volta per digestione del cianuro di piombo con carbonato ammonico e dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool dice di ottenere il ferricianuro d'ammonio purissimo con i caratteri fisici citati. In appoggio riporta resultati analitici che per dire il vero sono molto concordanti col calcolato; ma con tutto questo credo che il ferrioiaeuro del signor Bette non fosse assolutamente puro.

In base a qdesta facilità che possiede il ferricianuro d'ammonio

[1] Annalen der Pharmacie Band. XXIII. pag. 120, I, 1887.

d'alterarsi quando è allo stato solido e che si tenta di seccare non ho creduto rigorosa l'esecuzione dell'analisi elementare del prodotto, e riconosciuta la perfetta stabilità delle soluzioni di tale composto, ho preferito invece stabilire la quantità di ferricianuro contenuta in varie soluzioni ottenute partendo da una quantità nota di sale di argento.

Ho fatto reagire tanto nitrato di argento che contenesse gr. 6,48 di argento metallico (nel volume di 50 cm.^{3}) con un eccesso di ferricianuro di potassio. Il precipitato formato l'ho raccolto, lavato bene e fatto cadere in una bevuta contenente disciolto in pochissima acqua gr. 3,21 di cloruro d'ammonio; ho agitato bene, ho filtrato, ho lavato il precipitato (cloruro d'argento) ed ho portato il liquido filtrato a 100 cm.^{3}. Per mezzo di una soluzione titolata di joduro di potassio acidificata con acido cloridrico ho determinato la quantità di ferricianuro contenuta e ho trovato le seguenti cifre:

1^a Esperienza.

10 cm^3 della citata soluzione di ferricianuro hanno richiesto 18,9 cm^3 di soluzione decimonormale d'iposolfito uguale a gr. 0,24003 di jodio.

2^a Esperienza.

20 cm.^{3} della stessa soluzione hanno richiesto 38 cm.^{3} di iposolfito uguale a gr. 0,4826 di jodio.

3^a Esperienza.

20 cm.^{3} hanno richiesto 39 cm.^{3} di iposolfito uguale a gr. 0,4953.

Facendo la media delle tre determinazioni risulta che la quantità di jodio impiegata per 20 cm.^{3} della nostra soluzione e di gr. 0,48598 corrisdondenti al 2,4299 $^0/_0$.

Secondo che, dalla quantità di sale d'argento presa, si calcola che l'acido ferricianidrico formato dovrebbe essere gr. 7,45 e che esige, per essere trasformato in ferrocianuro gr. 2,5 di jodio, le nostre esperienze raggiungendo la cifra di gr. 2,4299 di jodio, mi pare che siano decisive.

Forse qualcuno potrà obiettare che la seguente preparazione è poco pratica richiedendo l'impiego di un sale di argento; ma simile obiezione non ha valore alcuno perchè una data quantità di nitrato di argento può trasformare una quantità infinita di ferricianuro di potassio in quello d'ammonio, giacchè dal cloruro di argento formato, si può, con pochissima perdita di materiale, ripristinare il nitrato di argento.

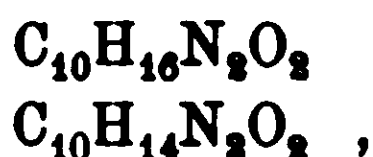
Pisa. Istituto di Chimica Farmaceutica.

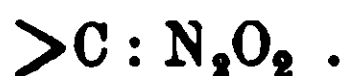
Sull'azione dell' acido nitroso sopra la canforossima;

nota II. di ANGELO ANGELI [1].

(Giunta il 23 marzo 1896).

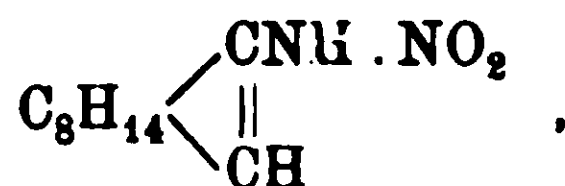
In ûn precedente lavoro, assieme al dottor E. Rimini [2], io ho descritto due composti interessanti, che per il momento chiamerò *pernitrosocanfora* e *pernitrosocanfenone* :

$$C_{10}H_{16}N_2O_2$$
$$C_{10}H_{14}N_2O_2 \ ,$$

e che si formano per azione dell'acido nitroso sopra la canforossima e sopra la canfenonossima. Io aveva ammesso fin d' allora come probabile che nelle nuove sostanze il gruppo N_2O_2 fosse unito ad uno stesso atomo di carbonio, secondo lo schema :

$$>C : N_2O_2 \ .$$

Contemporaneamente al nostro è comparso un lavoro di F. Tiemann [3] in cui è descritta la stessa sostanza

$$C_{10}H_{16}N_2O_2$$

da noi ottenuta, ed alla quale l'illustre chimico, in seguito ad una serie di interessanti ricerche, assegna la struttura

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{array}{l} CNH . NO_2 \\ \| \\ CH \end{array} \right. \ ,$$

chiamandola *canfenilnitrammina.* Il Tiemann la prepara facendo passare l'acido nitroso in una soluzione eterea di canforossima. In tal modo, dapprima si separa un composto che egli chiama nitrato di canferimmina :

$$C_{10}H_{16}NH \ , NO_3H \ ;$$

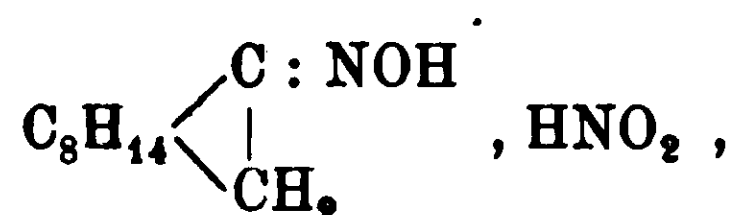
(1) Presentata alla R. Accademia dei Lincei nella sednta del 24 novembre 1895.

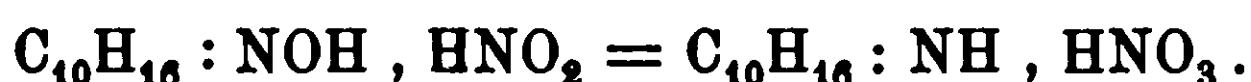
(2) Berl. Berichte XXVIII, 1077; Gazz. chim. XXV, I, 406.

(3) Berl. Berichte XXVIII, 1079.

per evaporazione del solvente rimane la sostanza che egli riguarda come canfenilnitrammina e che dalla precedente differisce per una molecola di acqua in meno.

Secondo il Tiemann, nell'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima, dapprima si forma il corrispondente nitrito

$$C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C : NOH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \ , HNO_2 \ ,$$

il quale tosto si trasforma per dare il nitrato di canferimmina, isomero :

$$C_{10}H_{16} : NOH \ , HNO_2 = C_{10}H_{16} : NH \ , HNO_3 \, .$$

Sarebbe appunto da questo nitrato che, per eliminazione di una molecola di acqua, secondo il Tiemann, si formerebbe la nitrammina. La formazione di questo composto, nel caso nostro sarebbe dovuta, secondo lo stesso autore, alla presenza dell' acido acetico glaciale che funzionerebbe da disidratante.

Per quanto però le esperienze e le considerazioni del Tiemann sieno ingegnose, tuttavia io ho avuto occasione di osservare alcuni fatti i quali, a quanto mi sembra, non stanno in buona armonia con le sue vedute.

In primo luogo io ho trovato che la pernitrosocanfora (canfenilnitrammina di Tiemann) si forma dalla canforossima anche operando in soluzione acquosa diluitissima. Basta per es. sciogliere un paio di grammi di canforossima in qualche centimetro cubico di acido acetico e versare la soluzione ottenuta in mezzo litro d'acqua, cui si sia aggiunto un po' di nitrito sodico, perchè, dopo breve tempo la reazione sia completa ed il rendimento in pernitrosocanfora pressochè quantitativo. È chiaro che in queste condizioni, secondo l' ipotesi del Tiemann, sarebbe piuttosto da ottenersi una soluzione di nitrato di canferimmina.

La stessa sostanza si forma inoltre quando, invece dell'acido nitroso libero, si impieghi il nitrito d'amile.

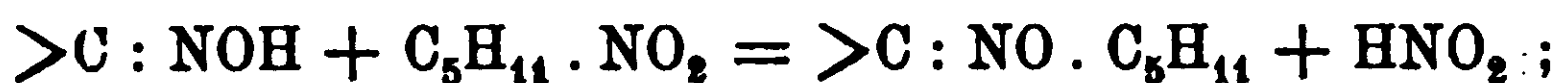
A questo scopo si scioglie la canforossima nel nitrito d' amile, oppure alla soluzione eterea di canforossima si aggiunge nitrito d'amile. Dopo breve tempo si separano aghettini bianchi del ni-

trato di canferimmina, mentre in soluzione rimane la pernitroso-canfora. Anzi questo è il metodo più comodo per preparare il nitrato suddetto.

Quando si adoperi il nitrito d'amile a me non sembra che si possa ammettere che in una prima fase si formi il nitrito dell'ossima

$$>C:NOH\,,\,HNO_2\,,$$

giacchè in questo caso non v' ha presente acido nitroso libero. A meno che non si supponga che dapprima avvenga uno scambio parziale fra l'ossima ed il nitrito d'amile con formazione di acido nitroso libero:

$$>C:NOH + C_5H_{11}.NO_2 = >C:NO.C_5H_{11} + HNO_2\,;$$

oppure che avvenga reazione fra l' acido nitroso, e l' etere della canforossima. Ma anche quest'ultima supposizione non regge, avendo io trovato che l'acido nitroso non reagisce, a parità di condizioni, sopra l'etere etilico della canforossima.

Ma vi ha di più ancora, avendo io trovato che il nitrito d'amile reagisce sopra la canforossima anche in presenza di un alcali.

Alla soluzione di una molecola di canforossima in alcool assoluto si aggiunge la soluzione alcoolica di un atomo di sodio, e nel miscuglio ben raffreddato si versa una molecola di nitrito d' amile. Dopo un paio di giorni circa, si tratta con poca acqua, si estrae con etere e nella soluzione acquosa si fa passare una corrente di anidride carbonica. In tal modo vanno separandosi gocce oleose che non tardano a rapprendersi in grandi cristalli di pernitroso-canfora. Questo modo di formazione, in presenza di alcali, mi sembra escludere l'ipotesi del Tiemann, secondo la quale, come ho detto, sarebbe necessaria la presenza dell'acido nitroso libero.

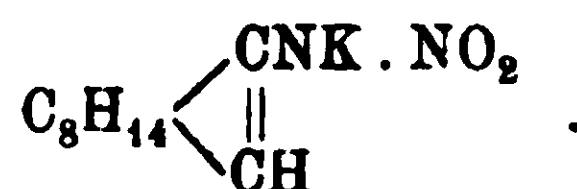
D'altra parte, sempre secondo le vedute del Tiemann, sembrerebbe cosa facile trasformare il nitrato di canferimmina nel corrispondente derivato anidrico. Io non ho tralasciato di fare alcune esperienze in proposito, ma i miei tentativi sono rimasti finora infruttuosi. Mi limiterò ad accennare soltanto che il nitrato in parola si può ricristallizzare dall'anidride acetica a caldo. Eppure, dalle interessanti ricerche del Bamberger, è noto che l' anidride

acetica si presta assai bene per trasformare i nitrati nelle corrispondenti nitrammine.

Inoltre la sostanza in parola non possiede i caratteri delle nitrammine e per riduzione non fornisce sostanze riducenti (idrazina), come sarebbe da aspettarsi e come fanno le vere nitrammine.

Secondariamente, per trattamento con acido solforico concentrato non dà origine nemmeno a tracce di acido nitrico. Eppure tale reazione è caratteristica per questa classe di oomposti, e tutte le nitrammine, la nitrammide compresa, per azione dell'acido solforico concentrato si decompongono con formazione di acido nitrico (reazione di Thiele e Lachmann) (1).

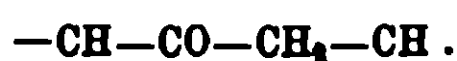
Nella mia Nota citata io aveva detto che il composto è insolubile negli alcali acquosi ed il Tiemann conferma questa osservazione: questo autore però ha trovato che per trattamento con alcoolato potassico osso può dare un sale della composizione (2)

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNK\,.\,NO_2\\ \|\\ CH\end{array}\right. .$$

Anche le proprietà esplosive di questo sale, secondo il Tiemann, parlano in favore di tale formola; a quanto io mi sappia però questo è un carattere molto comune ai sali dei composti organici contenenti residui ossigenati dell'azoto. Ma, anche prescidendo da queste considerazioni, io ho osservato un altro fatto interessante e che merita di esser preso in attento esame.

Il sale potassico, preparato secondo le indicazioni del Tiemann, è colorato in giallo chiaro e si scioglie nell'acqua con colorazione del pari giallognola; acidificando con precauzione e filtrando rapidamente, si ottiene un composto il quale è del pari giallognolo e che a differenza del composto primitivo (p. fus. 43°), fonde verso 57°. Il prodotto in tal modo ottenuto, appena preparato, si scioglie rapidamente ed in modo quasi completo negli alcali acquosi diluiti, che invece non intaccano il composto primitivo. La sostanza

(1) Lachmann, " Ueber Nitroharnstoff etc. „. Inaugurai - Dissertation. München 1895.

(2) Anche il pernitrosocanfora può dare un sale analogo; ammessa l'ipotesi del Tiemann, resterebbe sperimentalmente dimostrato che la canfora contiene la catena:

$$-CH-CO-CH_2-CH\,.$$

abbandonata all'aria poco a poco diventa incolora per poi fondere a 43°. Anzi dirò che a questo riguardo si può osservare un fenomeno curioso: il prodotto dopo aver fuso intorno a 57°, solidifica di nuovo; poi, abbandonato a se stesso, fonde un'altra volta per poi ritornare solido; allora fonde a 43°.

A mio modo di vedere, questo comportamento conduce ad ammettere che il composto potassico descritto dal Tiemann, anzichè essere un sale vero e proprio, sia piuttosto da riguardarsi come un prodotto di addizione dell'idrato o dell'alcoolato alcalino. Il prodotto che fonde a 57° e che si ottiene per acidificazione del sale in soluzione acquosa, molto probabilmente è un idrato, che all'aria perde l'acqua per trasformarsi nel composto primitivo. Sarebbe questo idrato appunto, solubile negli alcali diluiti, quello a cui spetta la proprietà di dare sali [1].

Aggiungerò inoltre che secondo la formola proposta dal Tiemann, la sostanza si presenta come non satura; io ho trovato invece che essa è stabile rispetto al permanganato, e questo comportamento, come è noto, è caratteristico per i composti saturi.

Io ho determinato infine anche il peso molecolare dalla sostanza in soluzione benzolica, ed i numeri che in tal modo si ottengono sono pressochè teorici; anche questo fatto ha un certo valore, giacchè si sa che la maggior parte delle sostanze che contengono atomi d'idrogeno a funzione acida, danno valori anormali disciolti in benzolo.

Ancora sarebbe prematuro fare delle ipotesi intorno alla costituzione della pernitrosocanfora. Dirò soltanto che la sua formazione, per azione del nitrito d'amile sopra l'ossima della canfora, ricorda fino ad un certo punto la formazione degli eteri dell'acido nitroso per azione del nitrito d'amile sopra alcuni alcooli. Mi sembra quindi giusto l'ammettere che anche nel caso da me descritto avvenga dapprima la reazione:

$$>C:NOH + C_5H_{11}NO_2 = >C:NO.NO + C_5H_{11}.OH,$$

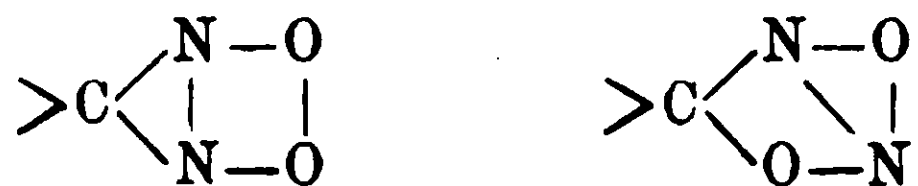
e che come primo prodotto si formi l'etere nitroso della canforossima.

[1] Altrimenti bisognerebbe ammettere che per tale trattamento la sostanza si sia trasformata in un isomero.

Quale sia il nuovo assetto che assume l'aggruppamento

$$>C:N.O.NO$$

resta naturalmente ancora da stabilirsi, ed oltre alle possibilità considerate nel mio lavoro citato, accennerò ancora alle due seguenti:

```
    ,N—O          ,N—O
>C<  |  |     >C<   \ |
    `N—O          `O—N
```

Ad ogni modo, dirò fin d'ora, che io inclino a ritenere le sostanze da me descritte come appartenenti ad una nuova classe di composti organici.

Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima;

nota III. di A. ANGELI ed E. RIMINI.

(*Giunta il 23 marzo 1896*).

Nella prima Nota pubblicata lo scorso anno sopra questo argomento ([1]), noi abbiamo descritti alcuni composti che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra alcune ossime della serie della canfora.

In questa terza comunicazione noi esporremo brevemente la parte sperimentale che si riferisce al citato lavoro, riservandoci di discutere i fatti trovati per quando avremo completate le nostre ricerche.

Preparazione della canforossima.

Sebbene i metodi finora proposti si prestino assai bene quando si tratti di ottenere questa sostanza in piccole quantità, tuttavia non sono raccomandabili qualora se ne debba preparare sopra più larga scala.

([1]) Questa Gazzetta XXV, vol. I, pag. 406.

Così per es. il Nàgeli consiglia di operare a freddo, ma in tal modo la reazione non è completa che dopo parecchi giorni (1). Più spiccio è il metodo di Auwers (2), ma anche secondo le prescrizioni di questo chimico sono necessarie quantità notevoli di alcool e l'idrossilammina adoperata in eccesso va perduta. Per questo motivo noi fin da principio abbiamo reputato necessario di perfezionare il processo di preparazione della canforossima, la quale costituisce il punto di partenza di queste ricerche.

Noi abbiamo trovato conveniente operare nel seguente modo:

In un pallone della capacità di 4-5 litri si pongono 175-200 grammi di canfora, 600 cc. di alcool comune, 100 gr. di cloridrato di idrossilammina e 140 gr. di soda caustica in cannelli. Si incomincia dal riscaldare lentamente a b. m. giacchè altrimenti la reazione può incominciare in modo troppo violento. Dopo aver bollito per circa 4 ore a b. m. si scaccia la maggior parte dell' alcool e si aggiunge qualche litro di acqua. Gran parte dell'ossima formatasi si separa subito e viene raccolta sopra un filtro alla pompa. Le acque madri, addizionate di qualche goccia di metilorange, neutralizzate esattamente con acido cloridrico, forniscono una nuova quantità nell'ossima.

Il prodotto in tal modo ottenuto è quasi purissimo, se è necessario lo si può ricristallizzare una volta dall'etere petrolico.

La canforossima così preparata è identica a quella descritta da Auwers. Solamente il punto di fusione l'abbiamo trovato alquanto più elevato e precisamente identico a quello dato ultimamente da Bredt (3).

Pernitrosocanfora.

Questa sostanza noi la preparammo dapprima trattando con nitrito sodico una soluzione di canforossima nell' acido acetico glaciale. Nel corso delle nostre ricerche ci siamo però accorti che questo metodo di operare non era molto conveniente ed all' acido acetico abbiamo sostituito l' acido cloridrico diluito. Questo è na-

(1) Berl. Berichte XVI, 497.
(2) Berl. Berichte XXII, 604.
(3) Liebig's Annalen 289, 6.

turalmente possibile data la proprietà della canforossima di sciogliersi facilmente ed inalterata anche negli acidi minerali diluiti.

Si sciolgono 75 grammi di canforossima in 300 cc. di acido cloridrico diluito (1 vol. di acido cloridrico d=1,19 in 2 vol. di acqua) ed al liquido limpido ottenuto si aggiunge poco per volta ed agitando continuamente una soluzione acquosa e concentrata di 35 gr. di nitrito sodico. Se è necessario si raffredda con acqua, e si continua ad agitare fino a che lo strato oleoso che si è separato alla superficie del liquido abbia assunta una colorazione verde.

Il prodotto così ottenuto non tarda a solidificare. Per purificarlo lo si ricristallizza dall'alcool in cui a caldo è molto solubile, e dal quale per raffreddamento si separa in grandi cristalli incolori, dotati di uno speciale odore caratteristico. Fonde a 43°.

I dati analitici che si riferiscono a questa sostanza come pure quelli relativi, all'isocanfora ed alla sua ossima l'abbiamo già pubblicata nella prima Nota.

Ne abbiamo anche determinato il peso molecolare.

Gr. 0,2634 di sostanza disciolti in gr. 15,32 di benzolo ne abbassarono il punto di congelamento di $0^{0},44$.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2O_2$
Peso molecolare	191	196

Azione dell'acido solforico concentrato sopra la pernitrosocanfora. Isocanfora.

Interessante è il comportamento della pernitrosocanfora rispetto all'acido solforico concentrato. Per tale trattamento il composto perde nettamente una molecola di protossido d'azoto per trasformarsi in un chetone liquido e non saturo isomero della canfora.

La reazione si può esprimere per mezzo dell'eguaglianza

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O + N_2O .$$

Si prendono 10 grammi di pernitrosocanfora pura e finamente polverizzata e si fanno cadere poco per volta in 120 gr. di acido solforico concentrato che si mantiene raffreddato con ghiaccio, avendo cura di agitare continuamente. La reazione è accompagnata

da tumultuoso sviluppo di protossido di azoto, cessato il quale si versa il liquido poco per volta sopra del ghiaccio frantumato. Si separa in tal modo un liquido denso, quasi incoloro che si raccoglie alla superficie e che viene separato per mezzo di un paio di estrazioni con etere. Per evaporazione del solvente si ottiene un olio che viene sottoposto a distillazione in corrente di vapore. Passa in tal modo un liquido poco colorato in giallo, di odore aggradevole. Nel pallone rimane indietro una massa densa resinosa. Il prodotto in tal modo ottenuto si estrae con etere e si rettifica nel vuoto raccogliendo le porzioni che passano fra 95 e 105° a circa 20-30 mm. di pressione. Trattandosi di piccole quantità si può eseguire la distillazione anche a pressione ordinaria; in tal modo bolle verso 216°. Questo modo di operare però non è consigliabile sopra quantità maggiori, giacchè una parte della sostanza viene resinificata.

Il prodotto che in tal modo si ottiene si presenta sotto forma di un liquido lievemente colorato in giallo e dotato di un odore aggradevole e caratteristico.

All' aria lentamente si altera ed anche per azione degli alcali viene facilmente resinificata.

Scolora immediatamente, in soluzione alcoolica, il permanganato di potassio, e perciò senza dubbio è un composto non saturo.

In soluzione alcalina non si condensa con la benzaldeide; come pure non ci fu finora possibile condensarla con etere formico in presenza di etilato sodico.

Con bromo, in soluzione acetica, oppure con soluzione acetica di acido bromidrico pare che non si condensi per dare prodotti di addizione solidi. Essa addiziona invece, e con tutta facilità, il cloruro di nitrosile.

Per trattamento con idrossilammina essa fornisce la corrispondente *ossima*.

Anche per preparare questa sostanza conviene operare in soluzione fortemente alcalina.

Ad una soluzione di 15 grammi di isocanfora nell'alcool, si aggiungono 7 gr. di cloridrato di idrossilammina e 15 gr. di soda caustica.

Dopo circa un'ora di ebullizione a ricadere si distilla la maggior parte dell'alcool e si aggiunge acqua al residuo che viene acidifi-

cato con acido acetico. In tal modo si separa tosto l'oseima quasi pura che viene, sottoposta ad alcune ricristallizzazioni dall' etere petrolico.

Il prodotto purissimo fonde verso 106°. L'oseima si scioglie inalterata nell'acido solforico concentrato ed a freddo; per ebullizione invece con acido solforico diluito ($^{20}/_{00}$) essa si scinde facilmente nei suoi componenti per rigenerare l'isocanfora purissima.

Per trattamento con acetato di semicarbazide, in soluzione acquosa alcoolica, l'isocanfora fornisce facilmente il corrispondente *semicarbazone*, che purificato dal benzolo, in cui è pochissima solubile, fonde verso 215°.

Bisnitrosocloruro dell' isocanfora.

La formazione di questo composto è importante, giacchè dimostra che nella molecola dell'isocanfora è contenuto almeno un doppio legame. Noi ci siamo serviti per le nostre ricerche dell'isocanfora purificata per mezzo dell'ossima.

In questo modo è tolto anche il dubbio che il prodotto di addizione possa provvenire da impurità contenuta nell' isocanfora greggia.

Per preparare la nuova sostanza si fa cadere goccia a goccia e ad intervalli del cloruro di acetile sopra un miscuglio di 4 gr. di s ocanfoca con 3 gr. di nitrito di amile, avendo cura di raffreddare con ghiaccio.

Dopo breve tempo dal liquido, colorato in verde, si separano cristallini bianchissimi che vengono raccolti sopra un filtro e lavato accuratamente con alcool ed etere.

Il prodotto in tal modo ottenuto fonde verso 120-121° con sviluppo gassoso.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola più semplice

$$C_{10}H_{16}NO_2Cl\ .$$

I. gr. 0,2072 di sostanza diedero gr. 0,4210 di CO_2 e gr. 0,1448 di H_2O.

II. gr. 0,2054 di sostanza diedero gr. 0,4150 di CO_2 e gr. 0,1444 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	55,41	55,10	55,17
H	7,76	7,81	7,53

Con tutta probabilità la nuova sostanza appartiene a quella classe di composti che Adolfo von Baeyer ha chiamati bisnitrisocloruri, e perciò la sua formola si dovrà raddoppiare.

Riduzione dell' isocanfora. Tetraidrosocanfora.

Allo scopo di stabilire se l' isocanfora fosse un derivato del p-cimolo, se derivasse cioè da un nucleo fondamentale di atomi di carbonio identici a quello del tetraidrocarime o del mentono, oppure se appartenesse ad un altro gruppo di composti, abbiamo giudicato opportuno di studiare i prodotti che se ne ottengono per riduzione.

Siccome nei composti completamente idrogenati mancano i doppi legami, è chiaro che per questa via è molto più facile stabilire le identità oppure le differenze, giacchè il numero delle isomerie possibili è notevolmente diminuito.

Come mezzo di riduzione noi abbiamo impiegato l'alcool e sodio, questo metodo infatti ha sempre dato ottimi risultati anche nelle ricerche sopra i terpeni.

Sopra nove grammi di sodio, contenuti in un palloncino congiunto ad un refrigerante verticale, si fa cadere la soluzione di tre grammi di isocanfora in 60 gr. di alcool assoluto.

La reazione procede in tal modo rapida ed energica ed in brevissimo tempo è compiuta. Si tratta allora con acqua il contenuto del pallone e si distilla in corrente di vapore. Si ottiene in tal modo un olio che però ancora trattiene piccole quantità di composti non saturi, giacchè la sua soluzione alcoolica scolora ancora il permanganato.

Allo scopo di eliminare questa impurità si agita, raffreddando, con una soluzione acquosa di permanganato al 2 $^0/_0$, fino a che il il colore di quest'ultimo più non scompare. L'ossido di manganese formatosi venne portato a soluzione per aggiunta di bisolfito sodico

ed acido solforico diluito. L'olio che rimane venne estratto con etere e distillato nel vuoto.

Si ottiene così un liquido piuttosto denso, incoloro, che possiede un odore aggradevolissimo che ricorda quello della lavanda e del timo serpillo.

Si scompone in gran parte quando si cerchi di distillarlo a pressione ordinaria; in tal modo si forma un composto liquido che ha un forte odore di idrocarburo.

Per questo motivo e per la piccola quantità di prodotto di cui noi potevamo disporre non ci è stato finora possibile di fissarne il punto di ebollizione e di purificarlo per l'analisi.

Per questa ragione abbiamo ritenuto conveniente di trasformarla nella

Diidroisocanfora.

Il gruppo alcoolico secondario contenuto nella tetraidroisocanfora si può facilmente trasformare nel gruppo chetonico. A questo scopo serve specialmente bene il miscuglio cromico di cui il Beckmann si è giovato per ossidare il mentolo a mentono [1].

Noi abbiamo, naturalmente, impiegate le stesse proporzioni adoperate dal Beckmann.

Sopra un grammo di tetraidrocanfora, purificata nel modo anzidetto, si versano nove grammi di miscuglio riscaldati a 30°. Il liquido assume tosto una colorazione bruna, si riscalda notevolmente e, come per il mentolo, anche in questo caso si separa dapprima un composto solido di addizione. Riscaldando lievemente a b. m., dopo qualche tempo va separandosi un olio che galleggia alla superficie del liquido. Si estrae allora con etere, e gli estratti vengono lavati prima con acqua e poi con carbonato sodico.

Per evaporazione dell'etere rimane indietro un liquido incoloro, mobile e di odore aggradevole di frutta.

Il nuovo composto è di natura chetonica. Siccome la quantità di cui potevamo disporre era assai piccola, così abbiamo preferito di trasformarlo nel corrispondente semicarbazone, che assai meglio si presta alla purificazione.

[1] Annalen **250**, 325.

Abbiamo preparato il nuovo composto seguendo le indicazioni date A. von Baeyer. A questo scopo basta trattare la soluzione alcoolica della sostanza, con una soluzione acquosa di acetato di semicarbazide.

In tal modo dopo breve tempo si separa un composto bianco cristallino, costituito da sottilissimi aghetti.

La sostanza purificata per ripetute cristallizzazioni dal benzolo fonde a 162°.

All'analisi diede numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{16} : N . NH . CO . NH_2 .$$

Gr. 0,2084 di sostanza diedero gr. 0,4792 di CO_2 gr. 0,1860 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{21}N_3O$
C	62,71	62,55
H	9,91	9,95

Trattando il semicarbazone con acido solforico diluito facilmente si mette in libertà la deidroisocanfora sotto forma di un liquido incoloro che possiede l'odore aggradevole caratteristico. A pressione ordinaria bolle verso 203°.

Anche in questo caso la piccola quantità di cui noi disponevamo non ci ha permesso di eseguirne l'analisi. Ad ogni modo la composizione del semicarbazone non lascia dubbio sulla sua natura.

Nel mentre l'isocanfora scolora immediatamente il permanganato e non dà un composto bisolfitico, la deidroisocanfora agitata con soluzione di bisolfito sodico, addizionato di qualche goccia di alcool, facilmente si trasforma in un composto solido cristallino ; è inoltre stabile al permanganato.

Quest'ultimo fatto dimostra come con tutta probabilità nella molecola dell'isocanfora sia contenuto un solo doppio legame.

Non si condensa con l'aldeide benzoica in soluzione alcalina.

Questi risultati rendono quindi assai probabile che la diidroisocanfora non sia identica con nessuno dei composti chetonici $C_{10}H_{18}O$ noti finora. Lo stesso vale, naturalmente, anche per l' isocanfora stessa.

Ossidazione dell' isocanfora.

Allo scopo di trovare altri fatti i quali ci potessero condurre a stabilire la costituzione dell'isocanfora, l'abbiamo sottoposta all'ossidazione mettendoci in condizioni diverse e seguendo i diversi metodi che a questo scopo si impiegano.

Fin da principio però abbiamo potuto constatare che tanto con permanganato in soluzione acida od alcalina, come pure con acido cromico o nitrico, si arriva sempre ad una stessa sostanza che rappresenta il prodotto principale della reazione.

Dopo alcuni tentativi preliminari ci siamo convinti che il maggior rendimento si ottiene impiegando il permanganato in soluzione debolmente alcalina.

Si sospende nell'acqua l'isocanfora, e dopo avere aggiunto qualche goccia di potassa vi si versa poco per tre volte ed agitando continuamente una soluzione di permanganato a 3 $^0/_0$, fino a che il colore di quest' ultimo più non scompare dopo qualche tempo di riposo. Raggiunto questo punto si toglie l' eccesso del camaleonte con bisolfito, si filtra ed il liquido limpido e pressochè incoloro viene evaporato a piccolo volume. Si acidifica allora con acido solforico diluito e si estrae ripetutamente con etere. Si ottiene in tal modo uno sciroppo denso, che dopo qualche tempo si rapprende in una massa cristallina che ha forte odore di acido acetico. Il prodotto in tal modo ottenuto viene purificato dall'acqua a caldo, dalla quale per raffreddamento si separa sotto forma di cristalli bianchi che fondono verso 96^0. Non è consigliabile di adoperare il benzolo, per la purificazione, e la ragione la diremo quanto prima.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_8H_{14}O_4 .$$

Gr. 0,2214 di sostanza diedero gr. 0,4470 di CO_2 e gr. 0,1588 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	55,06	55,17
H	7,96	8,04

Il nuovo acido è, senza dubbio, bibasico e la determinazione della sua conducibilità elettrica diede il seguente risultato :

$$\mu \infty = 351.$$

v	μ	100 m	100 k
20	11,02	3,14	0,00509
40	15,74	4,48	0,00526
80	22,10	6,30	0;00530
160	30,80	8,78	0,00528
820	42,60	12,14	0,00525

$$K = 0,00525.$$

Il numero trovato per K rappresenta per l'appunto il valore caratteristico per gli acidi glutarici e sul quale recentemente anche Auwers (1) ha richiamato l'attenzione.

Come gli acidi glutarici intatti anche il nuovo acido da noi ottenuto può pendere una molecola d'acqua per dare l'

Anidride $C_8H_{12}O_3$.

Allo scopo di preparare questa sostanza si scioglie l' acido in parola in un eccesso di cloruro di acetile e si bolle a ricadere per circa un'ora. Trascorso questo tempo si versa la soluzione in una capsula e si pone ad evaporare nel vuoto sopra la calce.

Per evaporazione del solvente rimane una massa cristallina che viene purificata da un miscuglio di etere di petrolio e benzolo.

Si ottengono in tal modo aghetti sottilissimi allungati, dall'aspetto della seta, che fondono a 60° e che all'analisi dimostrarono di contenere una molecola di acqua in meno del composto primitivo.

Gr. 0,1542 di sostanza diedero gr. 0,3484 di CO_2 e gr. 0,1086 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	61,62	61,53
H	7,89	7,69

Anche per lunga ebullizione con benzolo l'acido si trasforma parzialmente nell'anidride.

(1) Annalen **285**, 212.

Il nuovo acido è molto stabile e presenta una notevole resistenza anche all'azione dei reattivi più energici. Allo scopo di chiarirne la costituzione l'abbiamo ulteriormente ossidato.

Ossidazione dell' acido $C_8H_{14}O_4$.

L'acido in parola viene intaccato con grande difficoltà anche dai mezzi ossidanti e per questo motivo è necessario insistere a lungo.

Grammi 1 dell'acido, gr. 5 di acido cromico, 5 cc. di acido solforica concentrato e 40 cc. di acqua vennero bolliti per circa 12 ore in un pallone munito di un refrigerante a ricadere.

Trascorso questo tempo il liquido è diventato completamente verde e per mezzo di una dozzina di estrazioni con etere si separa una sostanza bianca pochissimo solubile in questo solvente, che viene purificata per mezzo di un paio di cristallizzazioni dall'acqua. Si ottengono in tal modo grandi prismi che fondono a 185^0 e che all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1962 di sostanza diedero gr. 0,2926 di CO_2 e gr. 0,0902 di H_2O.

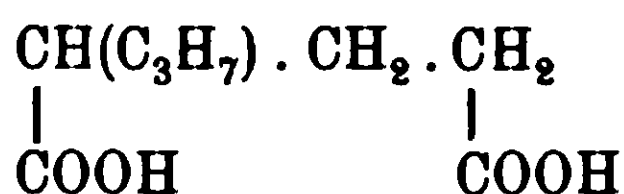
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_4H_6O_4$
C	40,67	40,67
H	5,10	5,08

Come si vede, la composizione ed il punto di fusione coincidono esattamente con quelli dell'acido succinico, del quale presenta anche tutte le reazioni.

Da quanto abbiamo esposto risulta che il nostro acido, con tutta probabilità, è un acido glutarico, le cui proprietà però differiscono da tutti quelli finora noti.

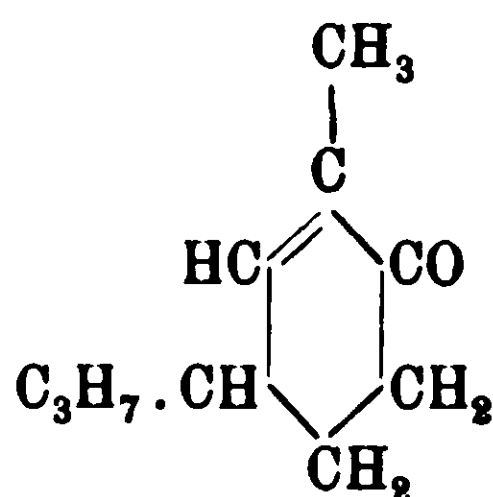
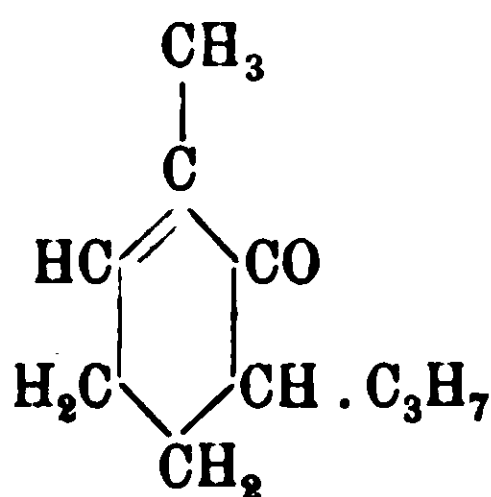
La sua costituzione più probabile è la seguente:

```
CH(C3H7) . CH2 . CH2
|                |
COOH             COOH
```

nella quale, naturalmente, ancora resta da stabilirsi se sia contenuto il gruppo isopropilico ovvero propilico. Noi abbiamo anche tentato di preparare questo acido per via sintetica, però tutti i metodi

generali che a questo scopo si impiegano finora hanno rifiutato di prestarci il loro servigio.

Non mancheremo però di continuare le nostre esperienze in questa direzione.

Come abbiamo detto ancora fin da principio, noi riteniamo ancora prematuro il volere stabilire in modo definitivo la costituzione dell'isocanfora. Da quanto però abbiamo finora esposto risulta assai probabile che questa interessante sostanza sia un derivato del *metacimolo*. Entrambe le formole :

```
        CH3                              CH3
        |                                |
        C                                C
      //  \                            //  \
    HC      CO                       HC      CO
    |       |                        |       |
   H2C      CH . C3H7      C3H7 . CH          CH2
      \   /                          \   /
       CH2                            CH2
```

spiegano bene la maggior parte delle reazioni da noi osservate; di queste però la prima si presenta come la più probabile.

Nutriamo fiducia che le ulteriori esperienze vorranno confermare la nostra supposizione.

Bologna, marzo 1896.

Sull'azione dell'acido nitroso sopra la canforossima;

nota IV. di A. ANGELI ed E. RIMINI.

(*Giunta il 23 marzo 1896*).

In questa comunicazione descriveremo alcuni derivati interessanti che abbiamo potuto preparare dalla pernitrosocanfora.

Bromopernitrosocanfora $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$.

Per azione diretta del bromo la pernitrosocanfora si scompone in modo violento e con forte sviluppo gassoso. In tal mopo si ot-

tengono solamente prodotti resinosi dai quali finora non ci è stato possibile ricavare composti definiti.

Del pari risultati non buoni abbiamo avuto operando in soluzione acetica o cloroformica. Uno dei corrispondenti monobromoderivati si può invece ottenere con tutta facilità giovandosi di un artificio. Basta infatti sciogliere la pernitrosocanfora in una soluzione ben fredda di acido acetico glaciale saturato con acido bromidrico secco, e poi aggiungervi la quantità calcolata di bromo, perchè dopo breve tempo si separi una massa bianca cristallina che si purifica nel miglior modo dall'etere petrolico.

Il prodotto in tal modo ottenuto si presenta sotto forma di lunghi aghi, lucenti, perfettamente incolori. Fonde a 114°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{15}BrN_2O_2 \ .$$

I. gr. 0,1960 di sostanza diedero gr. 0,3128 di CO_2 e gr. 0,1038 di H_2O.

II. gr. 0,4074 di sostanza diedero gr. 0,2768 di AgBr,

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	43,52	—	43,63
H	5,88	—	5,45
Br	—	28,92	29,09

Per trattamento con mezzi alcalini essa subisce una trasposizione intramolecolare per trasformarsi nella

Isobromopernitrosocanfora $C_{10}H_{15}BrN_2O_2$.

Questo composto si ottiene facilmente disciogliendo la bromopernitrosocanfora in una soluzione alcoolica diluita di potassa o di soda. Dopo qualche minuto si diluisce con acqua e per aggiunta di acido acetico, oppure anche facendo passare nel liquido una corrente di anidride carbonica, si separa una sostanza che viene lavata con acqua e quindi ricristallizzata dall' alcool oppure dall'etere petrolico.

Si ottengono in tal modo grandi cristalli perfettamente incolori che fondono a 67°.

All'analisi si ebbero numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_{15}BrN_2O_2 .$$

Gr. 0,2082 di sostanza diedero gr. 0,3330 di CO_2 e gr. 0,1060 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	43,62	43,63
H	5,65	5,45

Tanto la bromopernitrosocanfora, ma in modo di gran lunga più facile e più netto l'isobromopernitrosocanfora, per trattamento con acido solforico concentrato, perdono una molecola di protossido di azoto ed una molecola di acido bromidrico.

A questo scopo si aggiunge l'isobromopernitrosocanfora ben polverizzata e poco per volta, in acido solforico concentrato che si mantiene freddo con ghiaccio.

Si osserva un forte sviluppo di protossido di azoto, che facilmente si riconosce dalla proprietà di infiammare un fuscello in ignizione, e contemporaneamente si notano anche i fumi bianchi dell'acido bromidrico. Quando la reazione è terminata si versa il liquido acido sopra pezzetti di ghiaccio. Si separa in tal modo un prodotto solido, che viene lavato con acqua, seccato nel vuoto e quindi purificato dall'etere petrolico. Si ottengono in tal modo cristalli lievemente colorati in giallo, dotati di odore aggradevole e che fondono verso 92°.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{14}O.$$

Gr. 0,2174 di sostanza diedero gr. 0,6350 di CO_2 e gr. 0,1822 di H_2O.

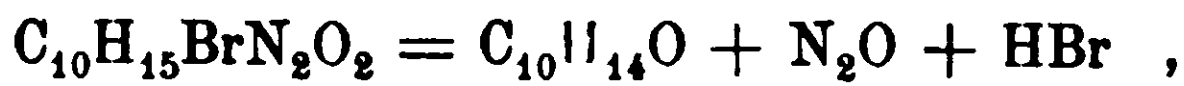
In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	79,66	80;00
H	9,31	9,33

La nuova sostanza differisce quindi dall'isocanfora per contenere due atomi d'idrogeno in meno e perciò si potrà chiamare

Isocanfenone.

La sua formazione si potrà esprimere per mezzo dell'eguaglianza:

$$C_{10}H_{15}BrN_2O_2 = C_{10}H_{14}O + N_2O + HBr \quad ,$$

tenendo conto del nome *canfenone*, che secondo la nomenclatura di A. von Baeyer, io ho proposto per la sostanza isomera che si ottiene dal monochetazocanfadione per eliminazione di due atomi di azoto.

La nuova sostanza è di natura chetonica e per trattamento con idrossilammina dà un'ossima che fonde verso 170°.

Ridotto con alcool e sodio da un prodotto che ha l'identico odore della tetraidroisocanfora. Con tutta probabilità esso differisce quindi dall'isocanfora solamente per contenere un doppio legame di più.

È un composto molto alterabile e che all'aria facilmente resinifica.

Bibromopernitrosocanfora.

Questa sostanza si ottiene facilmente per addizione del bromo al pernitrosocanfenone

$$C_{10}H_{14}N_2O_2 \quad .$$

A questo scopo si tratta una soluzione cloroformica di canfenone con la soluzione cloroformica della quantità calcolata di bromo. Si lascia per circa un giorno a se stesso e quindi si scaccia il cloroformio a b. m.

Il residuo solido che si ottiene viene purificato ricristallizzandolo dall'etere petrolico, nel quale a freddo è pochissimo solubile.

Si ottengono in tal modo grandi cristalli bianchi che fondono a 133°.

All'analisi si ebbero numeri che si accordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_{14}Br_2N_2O_2.$$

Gr. 0,2026 di sostanza diedero gr. 0,2538 di CO_2 e gr. 0,0767 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	34,16	33,89
H	4,20	3,95

Approfittiamo di questa occasione per descrivere con qualche dettaglio maggiore tre nuovi derivati bromurati della canfora, a due dei quali già l' anno scorso avevamo brevemente accennato. Anche queste sostanze le otterremmo in seguito alle ricerche che uno di noi ha intrapreso sopra i composti diazoici alifatici.

Come punto di partenza è il canfonone, che uno di noi ha descritto due anni or sono. Per addizione di acido bromidrico esso dà una nuova

Bromocanfora.

Questa sostanza si prepara impiegando una soluzione di acido bromidrico gassoso nell'acido acetico glaciale. Disciogliendo il canfenone in un eoeesso della soluzione acida dopo un quarto d' ora ed anche dopo mezz'ora esso si può riavere ancora inalterato.

La reazione è completa solamente dopo uno o due giorni. Trascorso questo tempo si versa il liquido acido nell'acqua, la quale tosto determina la separazione di una massa solida, che viene lavata con molta acqua e quindi purificata dall' etere petrolico. Il prodotto in tal modo ottenuto si presenta in aghi incolori, splendenti, che nel loro aspetto sarebbero da scambiarsi con quelli della bromocanfora ordinaria. Fonde a 114°.

All'analisi si ebbero risultati che conducono alla formola

$$C_{10}H_{15}BrO.$$

Gr. 0,2628 di sostanza diedero gr. 0,4996 di CO_2 e gr. 0,1590 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	51,84	51,94
H	6,72	6,49

Datata di stabilità enorme nei mezzi acidi, essa viene invece facilmente decomposta dagli alcali, e per tale trattamento con tutta facilità perde l'acido bromidrico addizionato per rigenerare il canfenone. L'esperienza si eseguisce nel miglior modo adoperando una soluzione alcoolica di potassa. Il canfenone così ottenuto si purifica dall'etere petrolico ed è perfettamente identico a quello ottenuto per altra via.

Gr. 0,1796 di sostanza diedero gr. 0,5252 di CO_2 e gr. 0,1490 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	79,75	80,00
H	9,21	9,33

La nuova bromocanfora, per trattamento con idrossilammina in presenza di alcali, dà canfenonossima.

In modo perfettamente analogo, il canfenone per addizione di una molecola di bromo, può dare origine ad una nuova

Bibromocanfora.

Per preparare questa sostanza interessante si tratta il canfenone in soluzione di cloroformio o di solfuro di carbonio, con una molecola di bromo. Dapprima si separa un composto rosso, cristallino, il quale ben presto si ridiscioglie; dopo qualche ora si scaccia il solvente. La sua purificazione offre quindi difficoltà, principalmente per causa di sostanze resinose che l'accompagnano; secondariamente per la sua grande solubilità in tutti i solventi. Si può raggiungere lo scopo sciogliendo il prodotto grezzo in poco etere petrolico e ponendo la soluzione sotto una campana. In tal modo, con grande lentezza, vanno separandosi piccoli cristalli che vengono raccolti e compressi fra carta asciugante, allo scopo di eliminare l'olio bruno che li impregna.

Allora si può ricristallizzare dall'alcool oppure dall'etere petrolico, da cui si separa in grandi cristalli incolori, molto solubili nella maggior parte dei solventi.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{14}Br_2O \ .$$

Gr. 0,2046 di sostanza diedero gr. 0,2908 di CO_2 e gr. 0,0874 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	38,76	38,70
H	4,74	4,51

Fonde a 58-59° e quindi molto vicino al punto di fusione della bibromocanfora ordinaria; un campione di quest'ultima, allo stesso termometro fondeva a 61-62°.

Essenziale e caratteristico è però il loro comportamento rispetto alla potassa alcoolica. Nel mentre infatti la bromocanfora ordinaria per azione di questo reattivo si colora in giallo, che si fa sempre più intenso, e lentamente separa bromuro di potassio con formazione di bromocanfora ordinaria, la nuova bromocanfora invece separa immediatamente la metà del suo bromo allo stato di bromuro di potassio, per dare origine al

Bromocanfenone.

Per ottenere questa sostanza si tratta una soluzione alcoolica della nuova bromocanfora con un eccesso di uua soluzione pure alcoolica di potassa.

In questo caso però è più conveniente partire dal prodotto greggio che direttamente si ottiene per azione del bromo sopra il canfenone; in tal modo e con lo stesso risultato, si risparmia quella operazione lunga e difficile che è la purificazione della nuova bibromocanfora.

Per tale trattamento si separa tosto il bromuro di potassio ed il liquido, per aggiunta di acqua, separa un prodotto bianchissimo che viene purificato per successive cristallizzazioni dall'etere petrolico.

La nuova sostanza, allo stato di purezza, si presenta sotto forma di grandi cristalli incolori, brillanti che fondono a 70°.

All'analisi diede i seguenti numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{13}BrO.$$

Gr. 0,2364 di sostanza diedero gr. 0,4520 di CO_2 e gr. 0,1270 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	52,14	52,40
H	5,96	5,67

Rimarchevole è il potere cristallizzante di questa sostanza.

Una volta per esempio, da una soluzione di etere petrolico, si è separata in qualche minuto, tutta la sostanza che a caldo vi era sciolta, in modo da riunirsi in un solo cristallo che pesava circa due grammi. Questo fatto però si osserva bene quando la sostanza è ancora impura.

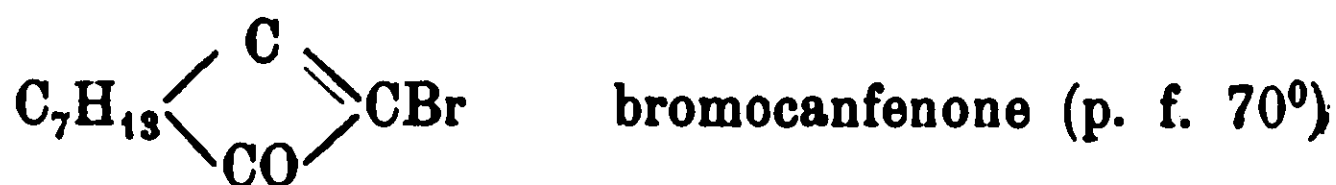
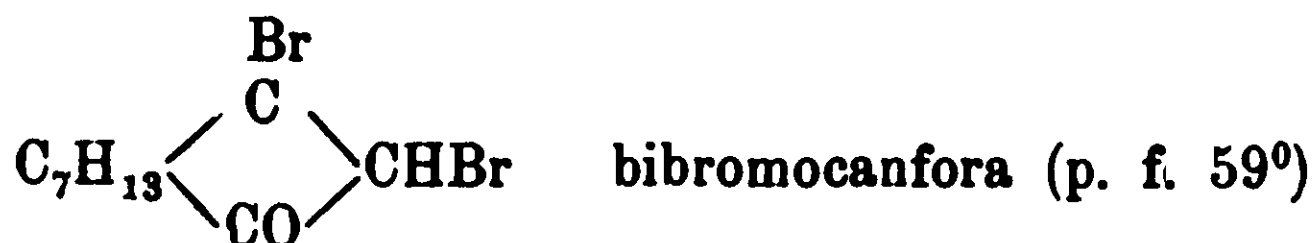
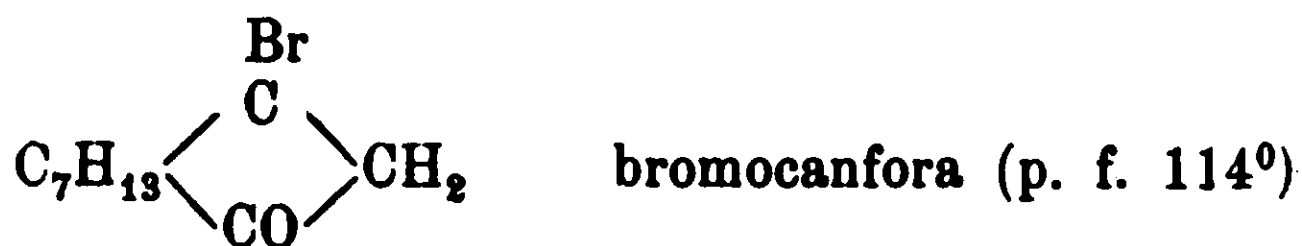
Allo stato di purezza invece, e sempre dall' etere petrolico, si separano dal raffreddamento sul fondo del vaso dei prismi allungati, i quali quando hanno raggiunta una certa dimensione, si spostano per eseguire in seno al liquido rapidissimi movimenti di rotazione, appoggiandosi successivamente con le due estremità. In tal modo possono percorrere parecchi centimetri di cammino in qualche frazione di secondo, presentando un fenomeno curioso ed interessante.

Ammettendo che lo scheletro degli atomi di carbonio della canfora, si mantenga inalterato, con grande probabilità la costituzione di questi tre bromoderivati si potrà rappresentare per mezzo delle formolo :

$$C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} C \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle CH \quad \text{(C=CH doppio legame)}$$ canfenone

$$C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} Br \\ C \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle CH_2$$ bromocanfora (p. f. 114°)

$$C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} Br \\ C \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle CHBr$$ bibromocanfora (p. f. 59°)

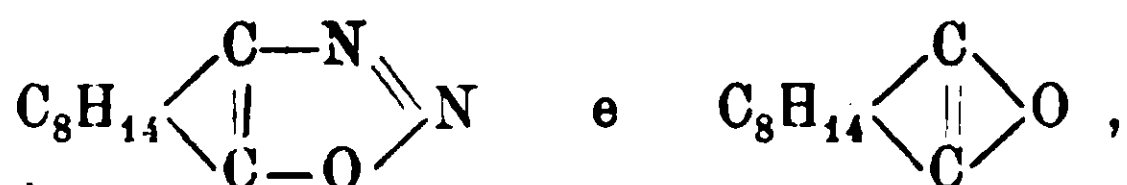
$$C_7H_{13}\left\langle\begin{matrix} C \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle CBr$$ bromocanfenone (p. f. 70°)

Continueremo lo studio di queste sostanze.

Il dottor Ossian Aschan ha avuto la gentilezza di mandarmi una sua lunga monografia sopra il gruppo della canfora [1] che egli ha pubblicato l'anno scorso.

L'autore riconosce come definitiva la dimostrazione sperimentale, da me data, che nella canfora sia contenuta la catena

$$-CO-CH_2-CH- ,$$

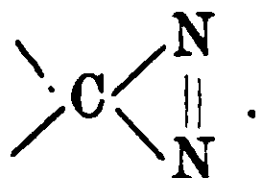
sebbene i risultati negativi delle sue ricerche l'avessero condotto a concludere il contrario; anzi soggiunge che le mie vedute ricevettero una notevole conferma dai lavori di Walker [2] e Noyes [3]. Il signor Aschan fa però osservare che il canfenone ed il monochetazocanfadione potrebbero anche avere la struttura:

$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix} C-N \\ \| \\ C-O \end{matrix}\right>N \quad \text{e} \quad C_8H_{14}\left<\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\right>O ,$$

ed aggiunge che i bromoderivati da me preparati dal canfenone, secondo il suo modo di vedere, non si possono utilizzare direttamente per determinare le costituzioni nel gruppo della canfora, giacchè anche la canfora stessa, sebbene satura, può dare prodotti di addizione col bromo.

Il rispondere ad osservazioni di questo genere mi riesce invero alquanto difficile.

Mi limiterò quindi a ricordare al signor Aschan solamente quanto segue.

Il monochetazocanfadione possiede tutti i caratteri e presenta tutte le reazioni dei composti diazoici alifatici, nei quali, come Curtius ha dimostrato e come tutti ammettono, è contenuto l'aggruppamento

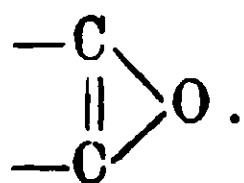
$$>C\left<\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\right. .$$

Secondo le vedute dell'Aschan, il composto in parola dovrebbe

(1) " Strnctur und stereochemischen Studien in der Camphergruppe „. Helsinfors, 1895"

(2) Chem. Soc. 1893, 495; 1895, 887.

(3) Berl. Berichte 1894, 917; 1895, 547.

piuttosto presentare i caratteri dei diazoossidi di Bamberger. Il canfenone, composto saturo, ha tutto il comportamento di un chetone, dà l'ossima ed il pernitrosocanfenone, mentre invece secondo l'Aschan potrebbe avere l'ossigeno a cavallo, in modo da contenere il gruppo inverosimile

$$\begin{matrix} -C \\ \| \\ -C \end{matrix} \!\!>\! O \, .$$

Riguardo poi all'analogia cui egli accenna fra i derivati bromurati del canfenone e quelli della canfora, io spero che nessuno vorrà paragonare per es. la mia bibromocanfora, sostanza stabile e ben definita descritta in questa Nota, con il cosidetto bibromuro di canfora $C_{10}H_{16}OBr_2$, che si presenta sotto forma di una polvere rossa instabilissima e che con grande rapidità all'aria perde il bromo.

ANGELI.

Bologna, marzo 1896.

Idrato e sali di mercuriobenzilammonio;

di L. PESCI.

(*Giunta il 23 marzo 1896*).

Proseguendo nelle mie ricerche sopra i composti mercurio-alcaloidei, ho intrapreso lo studio delle combinazioni che si possono ottenere dalle amine aromatiche contenenti l'azoto ammoniacale fuori del nucleo aromatico e ciò allo scopo principale di constatare se in queste amine il mercurio entri o meno nel nucleo stesso.

Ho incominciato questa serie di ricerche sperimentando colla benzilamina.

Questa amina reagendo coi sali di mercurio produce dei composti i quali rappresentano i sali dell'ammonio complesso

$$\left[N \begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ Hg \\ H \end{matrix} \right]'$$

che denomino *mercuriobenzilammonio.*

I sali di questo ammonio si combinano però facilmente con i sali corrispondenti di benzilamina e perciò tra i sali mercurici e la benzilamina si originano ordinariamente queste combinazioni, similmente a quanto si verifica per i composti mercuriammonici propriamente detti i quali, quando non sono preparati direttamente tra gli acidi e la base di Millon (idrato di mercuriammonio), ma sono invece prodotti per azione dell' ammoniaca sopra i sali mercurici, rappresentano, meno poche eccezioni, dei prodotti di combinazione tra i sali di mercuriammonio ed i corrispondenti sali di ammonio. La separazione dei sali ammoniacali dai sali di mercuriammonio per mezzo dei solventi è molto difficile e nel maggior numero dei casi è assai incompleta. Altrettanto può dirsi in generale per le combinazioni dei sali di benzilamina con quelli di mercuriobenzilammonio.

È importante il fatto che il mercurio non entra in questi composti nel nucleo aromatico, fatto che molto probabilmente sarà comune a tutte le amine aromatiche propriamente dette e le differenzierà dalle aniline. Per questi ultimi alcaloidi souo stati raccolti fatti ormai abbastanza numerosi per potere affermare che essi reagendo coi sali di mercurio danno composti contenenti il metallo a due funzioni; aromatica cioè (mercurio inserito nel nucleo) ed ammoniacale (mercurio aggiunto all'azoto) [1].

Che nei composti di mercuriobenzilammonio si contenga soltanto mercurio a funzione ammoniacale, si prova dal fatto che i composti stessi perdono tutto il metallo per opera del solfidrato di bario, dell' iposolfito di sodio, dell' joduro di potassio e del bromuro di ammonio, e producono benzilamina. I composti mercurio-alcaloidei contenenti ad un tempo mercurio aromatico e mercurio ammoniacale, perdono per opera degli indicati reattivi soltanto quest' ultimo [2].

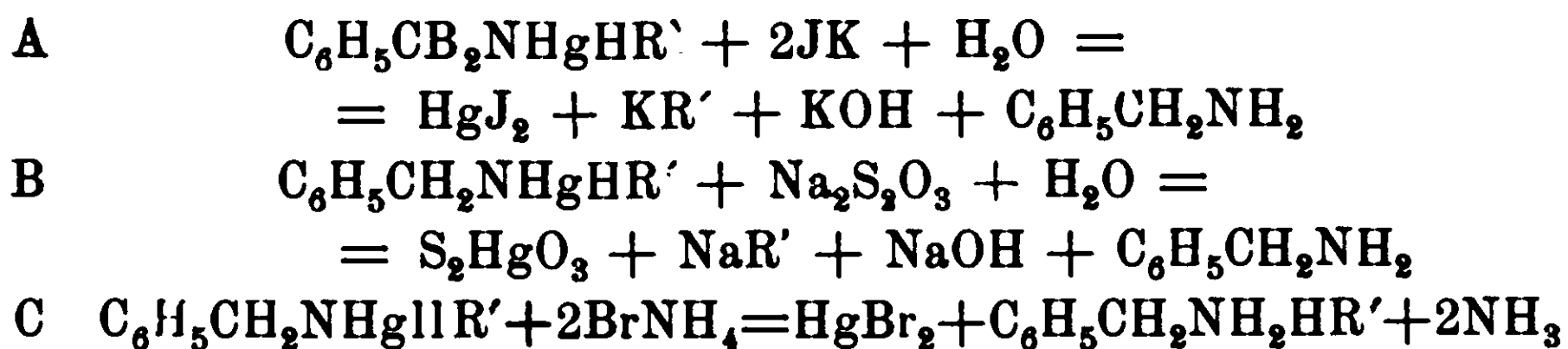
I sali di mercuriobenzilammonio si comportano coi reattivi analizzatori dei composti mercuriammonici, joduro di potassio, iposolfito di sodio, bromuro di ammonio, nei modi indicati dalle equazioni generali seguenti, nelle quali R' rappresenta un radicale negativo acido monoatomico:

(1) Gazz. chim. XXIII, 521, 529, 534, 544; XXIV, 449.

(2) Piccinini, Gazz. chim. XXIV, 457.

A $C_6H_5CB_2NHgHR' + 2JK + H_2O =$
$= HgJ_2 + KR' + KOH + C_6H_5CH_2NH_2$

B $C_6H_5CH_2NHgHR' + Na_2S_2O_3 + H_2O =$
$= S_2HgO_3 + NaR' + NaOH + C_6H_5CH_2NH_2$

C $C_6H_5CH_2NHgHR' + 2BrNH_4 = HgBr_2 + C_6H_5CH_2NH_2HR' + 2NH_3$

Adoperando il joduro di potassio, l'iposolfito di sodio ed il bromuro di ammonio in eccesso, i sali mercuriali che si formano restano combinati coi corrispondenti reattivi che li hanno prodotti e generano dei composti solubili nell'acqua.

Idrato di mercuriobenzilammonio $C_6H_5CH_2NHgH \cdot OH$.

Si ottenne soltanto in soluzione acquosa la quale fu preparata stemperando il solfato, $(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4$, in acqua, aggiungendo la quantità calcolata di acqua di barite titolata, scaldando leggermente e filtrando. Si ebbe un liquido scolorato dotato dell' odore della benzilamina e di reazione caustica. Esso assorbe rapidamente l'anidride carbonica dell'aria e depone una polvere bianca amorfa, che svolge anidride carbonica a contatto degli acidi.

Nella reazione tra l'idrato di bario ed il solfato di mercuriobenzilammonio si produce sempre una certa quantità di ossido mercurico e di benzilamina, percui questo alcaloide si trova sempre nello sciolto di idrato di mercuriobenzilammonio.

L'idrato di mercuriobenzilammonio è una base molto gagliarda ed, a somiglianza dell'idrato di mercuriammonio, scompone molti sali alcalini togliendone il radicale acido per formare sali di mercuriobenzilammonio e producendo contemporaneamente i corrispondenti idrati alcalini. Questi sali così prodotti, contengono però sempre un eccesso di mercurio proveniente forse da ossido che vi è commisto.

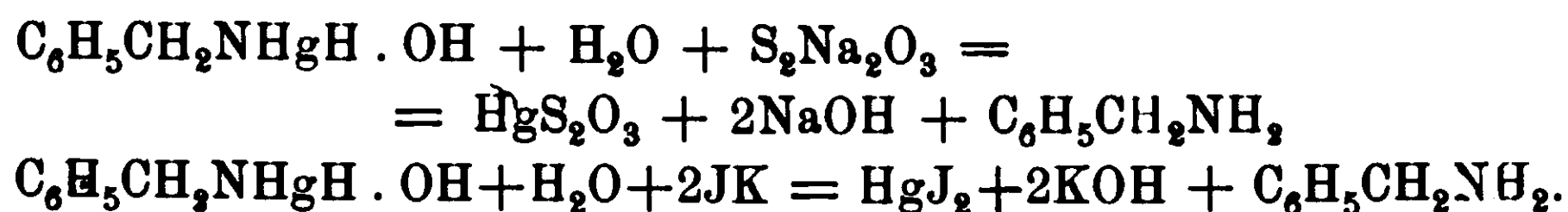
La presenza di quell'idrato nelle sue soluzioni fu dimostrata nel modo seguente:

Si neutralizzò un volume alquanto rilevante di soluzione mediante acido cloridrico diluito. Si formò un precipitato bianco leggero che fu lavato con acqua distillata ed asciugato fra carta. Se ne determinò il peso e lo si trattò poi opportunamente con liscivia di potassa caustica al 0,25 per cento, come sarà detto all'argomento del clo-

ruro di mercuriobenzilammonio. Il prodotto seccato a 100-105^0 ed analizzato diede numeri corrispondenti appunto alla composizione di questo cloruro il quale è rappresentato dalla formola

$$C_6H_5CH_2NHgHCl\,.$$

L'idrato di mercuriobenzilammonio reagisce con iposolfito di sodio e con joduro di potassio nel modo seguente :

$$C_6H_5CH_2NHgH\,.\,OH + H_2O + S_2Na_2O_3 =$$
$$= HgS_2O_3 + 2NaOH + C_6H_5CH_2NH_2$$
$$C_6H_5CH_2NHgH\,.\,OH+H_2O+2JK = HgJ_2+2KOH + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Per ogni molecola di idrato l'iposolfito di sodio rende libere due molecole di idrato di sodio ed una molecola di benzilamina. Coll'joduro di potassio si hanno due molecole di potassa caustica ed una di benzilamina.

Valendomi di queste reazioni mi fu possibile fare delle determinazioni relative che riuscirono abbastanza concludenti.

Ho detto sopra che la soluzione di idrato di mercuriobenzilammonio contiene sempre della benzilamina.

Determinando per mezzo di un acido titolato l' alcalinità di un volume di soluzione acquosa dell'idrato, prima di aggiungervi iposolfito di sodio o joduro di potassio, si impiegherà una quantità di acido che corrisponderà alla proporzione dell'idrato ed a quella della benzilamina inquinante contenuti nel liquido. Ripetendo la stessa determinazione sopra altro equale volume di soluzione dopo avere aggiunto iposolfito o joduro, si impiegherà una quantità di acido che corrisponderà alla benzilamina prodotto dagli indicati reattivi, più quella occorrente a neutralizzare la potassa o la soda caustica prodottasi e finalmente quella ancora occorrente a neutralizzare, anche in questo caso la benzilamina inquirente. La proporzione di acido consumato dall'idrato di mercuriobeazilammonio è esattamente eguale a quella consumata dalla benzilamina proveniente dalla decomposizione dell' idrato stesso : la quantità di acido occorrente a neutralizzare la benzilamina inquinante è sempre la stessa tanto prima che dopo l'aggiunta di iposolfito di sodio o joduro di potassio; quindi facendo la differenza tra la quantità di acido titolato impiegato prima di applicare iposolfito o jo-

duro e quella impiegata dopo si avrà per prodotto una quantità di acido che si può calcolare come quella occorrente per neutralizzare la soda o la potassa caustica ingeneratesi nella reazione. Siccome poi per ogni atomo di mercurio (tanto ne contiene una molecola di idrato) si rendono libere per opera dell'iposolfito di sodio due molecole di soda caustica e per opera dell'joduro di potassio due molecole di potassa caustica, così non resta che a determinare in altro eguale volume di soluzione dell'idrato il mercurio e verificare se la proporzione di questo metallo sia rispetto alle quantità di alcali caustici trovate, nel rapporto indicato.

Sperimentando coll'iposolfito di sodio si ebbero i risultati seguenti:

I. 200 cc. di una soluzione acquosa di idrato, consumarono per essere neutralizzati cc. 63,8 di acido solforico $\frac{N}{10}$.

II. 200 cc. della stessa soluzione addizionata di un eccesso d'iposolfito di sodio richiesero per essere neutralizzati cc. 71,1 di acido solforico $\frac{N}{10}$.

III. 200 cc. della stessa soluzione fornirono gr. 0,0841 di HgS corrispondenti a gr. 0,072 di Hg.

Le differenze fra la proporzione di acido impiegato negli esperimenti I e II è di cc. 7,3 ai quali corrispondono gr. 0,0292 di idrossido di sodio. Il rapporto tra il mercurio trovato nell' esperimento III e l'idrossido di sodio, risultò:

$$200 : 81,11$$

mentre si calcola

$$200 : 80.$$

Sperimentando coll'joduro di potassio si ebbe:

IV. 200 cc. di una soluzione di idrato furono neutralizzati da cc. 74 di acido solforico $\frac{N}{10}$.

V. 200 cc. della stessa soluzione, dopo aggiunto joduro di potassio in eccesso richiesero cc. 82,5 dello stesso acido.

VI. 200 cc. della stessa soluzione fornirono gr. 0,0973 di HgS corrispondenti a gr. 0,0839 di Hg.

La differenza tra il volume dell'acido solforico $\frac{N}{10}$ impiegato nel

IV e V esperimento è di cc. 8,5 corrispondenti a gr. 0,047 di potassa caustica.

Quindi il rapporto tra il mercurio e questo idrossido risultò :

200 : 112,04

il calcolo essendo :

200 : 112.

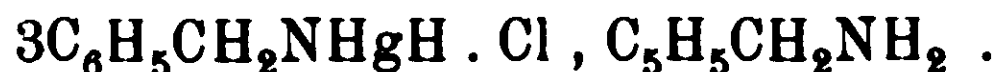
La soluzione acquosa di questo idrato fu ottenuta anche trattando il cloruro di mercuriobenzilammonio con ossido d' argento. V'ha però da notare che lo sciolto preparato con questo processo contiene sempre una piccola quantità di argento.

Cloruro di mercuriobenzilammonio $C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl$.

Quando si versa un eccesso di benzilamina in una soluzione acquosa di sublimato corrosivo, si forma un precipitato bianco il quale raccolto e lavato con acqua fredda cede a questa indefinitamente piccolissime dosi di cloridrato di benzilamina. Difatti la composizione chimica del prodotto lavato per molte ore di seguito sopra filtro, è assai poco diversa da quella del prodotto raccolto su filtro ed asciugato fra carta senza lavamento alcuno: essa corrisponde sensibilmente alla formola

$$6C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl , C_6H_5CH_2NH_2HCl.$$

Eseguendo la preparazione con soluzione alcoolica di sublimato, il precipitato lavato anche lungamente con alcool ha una composizione che corrisponde alla formola

$$3C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl , C_5H_5CH_2NH_2 .$$

Questi fatti dimostrano che tra la benzilamina ed il sublimato corrosivo si ha la reazione seguente :

$$HgCl_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2 = C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl + C_6H_5CH_2NH_2Cl$$

e che il cloridrato di benzilamina resta in parte tenacemente congiunto o combinato al cloruro di mercuriobenzilammonio, similmente

a quanto si verifica tra il cloruro di mercuriammonio ed il cloruro di ammonio. Tentando la preparazione dei due sali mediante l'acqua bollente, si ha una reazione per effetto della quale si produce un sale complesso cristallino rappresentante la triplice combinazione

$$C_6H_5CH_2NHgH . Cl , C_6H_5CH_2NH_2 . HCl , HgCl_2 .$$

Allo scopo di ottenere il cloruro di mercuriobenzilammonio puro, scevro cioè dal cloridrato di benzilamina, preparai il sale doppio $6C_6H_5CH_2NHgH . Cl , C_6H_5CH_2NH_2HCl$ e lo trattai con potassa caustica in soluzione acquosa al 0,25 per cento. L'idrato potassico così diluito non agisce sensibilmente sul cloruro di mercuriobenzilammonio e decompone quindi soltanto il cloridrato di benzilamina; perciò lo si potrebbe impiegare anche in grande eccesso. Si credette però prudente procedere nel modo seguente. Il sale doppio, stemperato in abbondante volume di acqua fu addizionato della quantità di liscivia di potassa caustica (0,25 %) calcolata occorrente alla decomposizione del cloridrato di benzilamina, operando entro matraccio che fu poi ben chiuso e sbattuto vivamente di quando in quando. Dopo ventiquattro ore si filtrò. Si lavò il prodotto raccolto ripetutamente colla indicata liscivia e poi con acqua fino a che il liquido di lavamento non possedeva più reazione alcalina. Si asciugò fra carta, si seccò nella stufa a 100-105°.

È una polvere bianca amorfa, leggera, insolubile nei solventi ordinarii.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,2156 di sostanza sospesi nell'acqua e decomposti mediante acido solfidrico, fornirono gr. 0,1476 di HgS. Nel liquido separato di questo solfuro si fece passare una corrente di idrogeno fino ad averne scacciato tutto l'idrogeno solforato e si procedette poi alla determinazione del cloro col metodo di Volhard. Se ne riscontrarono gr. 0,0213.

II. gr. 0,2489 di sostanza fornirono gr. 0,1687 di HgS e dimostrarono contenere gr. 0,0249.

III. gr. 0,2681 di sostanza, preparata dall'idrato di mercuriofenilammonio, fornirono gr. 0,1825 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,0266 di cloro.

	calcolato per $C_6H_5CH_2NHgHCl$	trovato I.	II.	III.
Hg %	58,56	59,02	58,39	58,52
Cl „	10,39	9,88	10,00	9,92

Questo composto trattato con soluzione di joduro di potassio vi si scioglie rapidamente rendendo il liquido fortemente alcalino. La reazione ha luogo nel modo seguente :

$$C_6H_5CH_2NHgH . Cl + 2JK + H_2O = HgJ_2 + ClK + KOH + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Cioè per ogni molecola di cloruro di mercuriobenzilammonio si formano una molecola di potassa caustica ed una di benzilamina.

Si dimostrò questa reazione mediante gli esperimenti seguenti:

IV. gr. 0,426 di sostanza furono stemperati nell'acqua entro pallone di vetro; si aggiunse un eccesso di joduro di potassio puro e si distillò in corrente di vapore proseguendo fino a che il distillato non manifestava più reazione alcalina. Il residuo raffreddato era ancora fortemente alcalino e richiese per essere neutralizzato cc. 12,2 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0683 di idrossido di potassio. Anche il liquido distillato era fortemente alcalino e, per essere neutralizzatato, richiese cc. 12,8 di acido corrispondenti a gr. 0,137 di benzilamina.

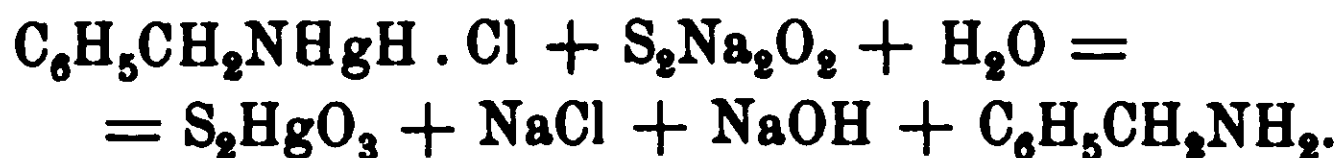
V. gr. 0,3422 di cloruro nelle stesse condizioni produssero gr. 0,107 di benzilamina e gr. 0,056 di idrossido di potassio.

Secondo la esposta equazione da cento parti di cloruro se ne dovrebbero ottenere 31,33 di benzilamina e 16,54 di idrossido di potassio.

Si trovò :

		IV.	V.
$C_6H_5CH_2NH_2$	%	32,16	31,27
KOH	"	16,03	16,36

Coll'iposolfito di sodio la reazione ha luogo nel modo seguente:

$$C_6H_5CH_2NHgH . Cl + S_2Na_2O_2 + H_2O =$$
$$= S_2HgO_3 + NaCl + NaOH + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Cioè per ogni molecola di cloruro si rendono libere una molecola di soda caustica ed una di benzilamina.

VI. gr. 0,2394 di cloruro, stemperati in una soluzione di iposolfito di sodio vi si sciolsero completamente comunicando al.

liquido reazione fortemente alcalina. Per ottenere la neutralizzazione occorsero cc. 13,85 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti ad un insieme di gr. 0,0741 di benzilamina con gr. 0,0277 di idrossido di sodio.

VII. gr. 0,2844 di cloruro nelle stesse condizioni produssero una alcalinità corrispondente ad un insieme di gr. 0,0883 di benzilamina con gr. 0,033 di idrossido di sodio.

Secondo l' equazione suesposta per cento parti di cloruro se ne dovrebbero ottenere 31,33 di benzilamina e 11,17 di idrossido di sodio.

Si trovò :

	VI.	VII.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	30,95	31,05
NaOH „	11,57	11,60

Col bromuro di ammonio il cloruro di mercuriobenzilammonio reagisce nel modo seguente :

$$C_6H_5CH_2NHgH . Cl + 2BrNH_4 = HgBr_2 + C_6H_5CH_2NH_2 . HCl + 2NH_3.$$

VIII. gr. 0,1511 di sostanza sciolti nella soluzione di bromuro diede un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 8,4 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0143 di NH_3.

IX. gr. 0,2381 di sostanza nelle stesse condizioni produssero gr. 0,023 di NH_3.

	calcolato	trovato	
		VIII.	IX.
NH_3 %	9,96	9,46	9,66

André (1) ha descritto un composto che egli ha ottenuto versando in quattro molecole di benzilamina in soluzione acquosa bollente una molecola di sublimato corrosivo, facendo bollire lungamente il precipitato con alcool e seccandolo poi a 110°. Senza questo trattamento coll'alcool il composto conterrebbe secondo l'autore un eccesso di mercurio forse allo stato di ossido combinato.

(1) Comp. rend. 112, 995-998.

La composizione del prodotto ottenuto di André, prodotto che questo autore rappresenta come il cosidetto cloroamiduro di mercurio benzilato, corrisponde esattamente a quella del cloruro di mercuriobenzilammonio.

È singolare però che André mediante il trattamento alcoolico abbia avuto una progressiva diminuzione della proporzione del mercurio fino ad una data quantità che pare debba essere stata costante.

Operando come suggerisce André io ho constatato che, al contrario, la proporzione del mercurio va grado grado aumentando col progredire del trattamento alcoolico. E ciò ha la sua spiegazione nel fatto sopra esposto, cioè che tra la benzilamina ed il sublimato corrosivo si produce bensì cloruro di mercuriobenzilammonio, ma questo sale resta congiunto con una parte del cloridrato di benzilamina contemporaneamente generatosi. I trattamenti con alcool hanno per effetto di togliere progressivamente il cloridrato o di provocare una reazione tra i due sali simile a quella causata dall'acqua bollente; e perciò la quantità di mercurio deve necessariamente aumentare. Anzi aggiungerò che non è facile (ed a me non riuscì) cogliere il momento in cui la composizione del prodotto è esattamente corrispondente a quella del cloruro di mercuriobenzilammonio, perchè per effetto di un eccessivo trattamento con alcool bollente questo sale si altera. Difatti avendo in un saggio protratta l'ebollizione per sei ore circa, ottenni un prodotto che conteneva in media 61,20 $^0/_0$ di mercurio. E protraendo ancora il trattamento la quantità di questo metallo si elevò sino a 74,17 $^0/_0$.

Cloruro di mercuriobenzilammio con cloridrato di benzilamina e cloruro mercurico, $C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl$, $C_6H_5CH_2NH_2 \cdot HCl$, $HgCl_2$.

Come ho sopra accennato, questa triplice combinazione si forma trattando con acqua bollente il prodotto precipitato mediante la benzilamina dallo sciolto di sublimato corrosivo. Ma il ricavato è assai più abbondante se si scalda all'ebollizione il precipitato insieme al liquido in seno al quale si formò. Nell'uno e nell'altro caso ha luogo evidentemente una reazione tra il cloridrato di benzilamina ed il cloruro di mercuriobenzilammonio, per effetto della quale si produce bicloruro di mercurio e benzilamina

$$C_6H_5CH_2NHgH \cdot Cl + C_6H_5CH_2NH_2HCl = HgCl_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2.$$

Il cloruro mercurico così originato si combina poi man mano cogli altri sali che già si trovano nell'ambiente.

Più facile riesce quindi la preparazione di questo sale quando si tratti con sublimato corrisivo all'ebollizione il precipitato ottenuto per azione della benzilamina sopra questo sale; e meglio ancora quando ad una bollente soluzione acquosa di sublimato corrosivo al 4 % si aggiunga benzilamina fino ad intorbidamento costante, si filtri il liquido e lo si lasci raffreddare. In quest'ultimo caso si ha:

$$2HgCl_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2 = C_6H_5CH_2NHgH . Cl , C_6H_5CH_2NH_2HCl, HgCl_2$$

Comunque preparato questo prodotto si separa dai liquidi in seno ai quali fu generato sotto forma di laminette scolorite, dotate di splendore madreperlaceo. È insolubile nei solventi ordinarii, scomposto, senza fusione, per opera del calore.

All'analisi diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,204 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti mediante l'idrogeno solforato, fornirono gr. 0,126 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro aveva reazione fortemente acida e, dopo averne scacciato tutto l'acido solfidrico mediante corrente di idrogeno, richiese per venire neutralizzato cc. 5,4 di NaOH $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0197 di HCl. Lo stesso liquido dimostrò di contenere complessivamente gr. 0,0876 di cloro (metodo di Volhard).

II. gr. 0,1830 di sostanza trattati come sopra è indicato, diedero gr. 0,1127 di HgS, fornirono gr. 0,0172 di acido cloridrico libero e dimostrarono di contenere in complesso gr. 0,0339 di cloro.

	calcolato per $C_6H_5CH_2NHgH.Cl,C_6H_5CH_2NH_2HCl,HgCl_2$	trovato I.	trovato II.
Hg %	52,91	53,25	53,09
Cl „	18,78	18,43	18,42

La quantità di acido cloridrico libero riscontrata nei due esperimenti corrisponde abbastanza bene al calcolato. Difatti dall'equazione

$$C_6H_5CH_2NHgH . Cl , C_6H_5CH_2NH_2HCl . HgCl_2 + 2SH_2 =$$
$$= 2HgS + 2C_6H_5CH_2NH_2HCl + 2HCl$$

si calcola che questo triplice sale deve fornire 9,66 % di acido cloridrico libero.

Si trovò:

I.	II.
9,66	9,40

Questo composto si scioglie completamente nell' acqua per concorso di un eccesso di joduro di potassio. Ha luogo la reazione seguente:

$$C_6H_5CH_2NHgHCl\ ,\ C_6H_5CH_2NH_2HCl\ ,\ HgCl_2 + 4JK =$$
$$= 2HgJ_2 + 4KCl + 2C_6H_5CH_2NH_2\ .$$

Per ogni molecola cioè del triplice composto si producono due molecole di benzilamina.

III. gr. 0,3562 di sostanza stemperati nell'acqua vi si disciolsero per opera dell' joduro di potassio fornendo un liquido fortemente alcalino che fu distillato in corrente di vapore. Il distillato richiese, per essere neutralizzato cc. 9,3 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0995 di benzilamina. Il residuo della distillazione il quale era pure alcalino, venne neutralizzato da cc. 0,5 dello stesso acido. Supponendo che nella reazione si potesse produrre dell' idrossido di potassio; la quantità di acido impiegato corrisponderebbe a gr. 0,0028 di questo idrossido.

IV. gr. 0,2985 di sostanza sciolti in acqua mediante joduro potassico diedero un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 7,8 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0835 di benzilamina.

V. gr. 0,3662 di sostanza, nelle stesse condizioni, consumarono cc. 9,6 di acido, corrispondenti a gr. 0,1027 di benzilamina.

	calcolato	trovato		
		III.	IV.	V.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	28,31	27,93	27,97	28,04
KOH „	—	0,79	—	—

Coll'iposolfito di sodio la reazione si svolge nel modo seguente:

$$C_6H_5CH_2NHgHCl\,,\ C_6H_5CH_2NH_2HCl\,,\ HgCl_2 + S_2Na_2O_3 =$$
$$= S_2HgO_3 + 4NaCl + 2C_6H_5CH_2NH_2\,.$$

VI. gr. 0,2178 di sostanza trattati con una soluzione di iposolfito di sodio fornirono uno sciolto alcalino il quale per venire neutralizzato richiese cc. 5,65 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0605 di benzilamina.

VII. gr. 0,5915 di sostanza nelle stesse condizioni consumarono cc. 15,5 di acido corrispondenti a gr. 0,1659 di benzilamina.

	calcolato	trovato	
		VI.	VII.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	28,31	27,78	28,05

Col bromuro di ammonio si ha:

$$C_6H_5CH_2NHgH\,.\,Cl\,,\ C_6H_5CH_2NH_2HCl\,,\ HgCl_2 + 4BrNH_4 =$$
$$= 2HgBr_2 + 2NH_4Cl + 2C_6H_5CH_2NH_2HCl + 2NH_3\,.$$

Gr. 0,2315 di sostanza furono sciolti nella soluzione acquosa di bromuro di ammonio. Il liquido alcalino fu neutralizzato da cc. 6 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0102 di NH_3.

	calcolato	trovato
NH_3 %	4,50	4,41

Questo triplice sale corrisponde al composto ottenuto da André [1] facendo bollire un eccesso di sublimato corrosivo (quattro molecole) in soluzione alcoolica ed aggiungendo a poco a poco una molecola di benzilamina pure in soluzione alcoolica. André rappresenta il suo prodotto colla formola $C_6H_5CH_2NH_2$, $HgCl_2$ considerandolo come una combinazione della benzilamina con sublimato corrosivo.

[1] Loco citato.

Solfato di mercuriobenzilammonio $(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4$.

Si ottenne aggiungendo ad una soluzione acquosa del doppio acetato $C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2$, $C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2$ uno sciolto di solfato di sodio, impiegando le sostanze nel rapporto di due molecole di doppio acetato per una molecola di solfato di sodio. Si formò un precipitato bianco che fu raccolto sopra filtro, lavato accuratamente e seccato fra carta.

È una polvere amorfa, leggera, insolubile nei solventi ordinarii. Per azione del calore si scompone senza fondere.

Seccata a 105-110^0 ed analizzata diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,4344 di sostanza fornirono gr. 0,2845 di HgS e gr. 0,1393 di $SBaO_4$.

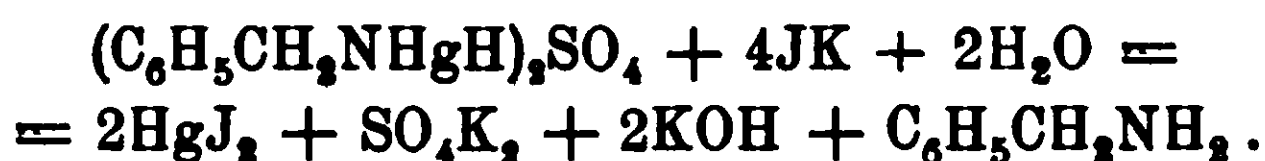
II. gr. 0,4712 di sostanza fornirono gr. 0,3116 di HgS e gr. 0,1581 di $SBaO_4$.

III. gr. 0,3851 di sostanza fornirono gr. 0,252 di HgS e gr. 0,1279 di $SBaO_4$.

IV. gr. 0,4122 di sostanza fornirono gr. 0,2695 di HgS e gr, 0,136 di $SBaO_4$.

	calcolato per $(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4$	trovato I.	II.	III.	IV.
Hg %	56,50	56,86	57,01	56,93	55,36
SO_3 „	11.30	11,01	11,52	11,40	11,33

Questo sale reagisce coll'joduro di potassio nel modo indicato dalla seguente equazione:

$$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4 + 4JK + 2H_2O =$$
$$= 2HgJ_2 + SO_4K_2 + 2KOH + C_6H_5CH_2NH_2.$$

Cioè per ogni molecola di solfato si producono due molecole di idrossido di potassio e due molecole di benzilamina.

V. gr. 0,4127 di sostanza furono sospesi nell'acqua e sciolti mediante joduro di potassio in eccesso. Il liquido sottoposto a distillazione in corrente di vapore fino a che il distillato aveva reazione neutra, fornì un residuo fortemente alcalino il quale fu neutralizzato mediante cc. 11,8 di acido solforico $\frac{N}{10}$, cor-

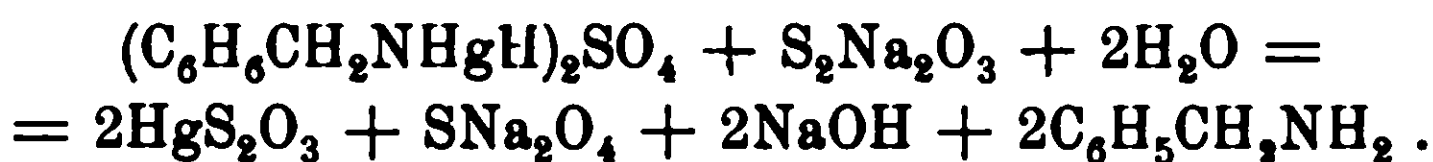
rispondenti a gr. 0,0661 di idrossido di potassio. Il distillato pure era alcalino e richiese per essere neutralizzato cc. 11,4 dello stesso acido, corrispondenti a gr. 0,122 di benzilamina.

VI. gr. 0,3745 di sostanza nelle stesse condizioni fornirono un residuo della distillazione che consumò cc. 10,5 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0588 di potassa caustica ed un distillato che richiese per essere neutralizzato cc. 10,2 dello stesso acido, corrispondenti a gr. 0,1091 di benzilamina.

Secondo la esposta equazione da cento parti di solfato se ne dovrebbero ottenere 30,24 di benzilamina e 15,32 di potassa caustica. Si trovò:

		V.	VI.
$C_6H_5CH_2NH_2$	%	29,56	29,13
KOH	„	16,01	15,70

L'iposolfito di sodio reagisce come segue:

$$(C_6H_6CH_2NHgH)_2SO_4 + S_2Na_2O_3 + 2H_2O =$$
$$= 2HgS_2O_3 + SNa_2O_4 + 2NaOH + 2C_6H_5CH_2NH_2 .$$

Cioè per ogni molecola di solfato si producono due molecole di soda caustica e due molecole di benzilamina.

VII. gr. 0,4125 di sostanza sciolti nell'isopolfito di sodio fornirono un liquido caustico il quale fu neutralizzato da cc. 22,9 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti ad un insieme di gr. 0,0464 di idrossido di sodio con gr. 0,1241 di benzilamina.

VIII. gr. 0,3526 di sostanza nelle stesse condizioni consumarono cc. 20 di acido, corrispondenti ad un insieme di gr. 0,040 di soda caustica con gr. 0,107 di benzilamina.

		calcolato	trovato	
			VII.	VIII.
$C_6H_5CH_2NH_2$	%	30,24	30,08	30,35
NaOH	„	11,29	11,25	11,34

Col bromuro di ammonio la reazione segue così:

$$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4 + 4BrNH_4 =$$
$$= 2HgBr_2 + (C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4H_2 + 4NH_3 .$$

Gr. 0,2748 di solfato trattati con una soluzione di bromuro d'ammonio vi si sciolsero producendo uaa massa fortemente alcalina la quale fu neutralizzata da cc. 14,9 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0253 di NH_3.

	calcolato	trovato
NH_3 %	9,62	9,21

Solfato di mercuriobenzilammonio con solfato di benzilamina

$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4$, $(C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4H_2$.

Questo doppio sale si ottiene facendo reagire la benzilamina con solfato mercurico.

Ad una soluzione acquosa di solfato mercurico contenente il meno possibile di acido solforico si aggiunse benzilamina in eccesso, cioè fino a reazione nettamente alcalina. Si separò una polvere bianca la quale fu lavata fino a che il liquido di lavamento si mostrò neutro alla carta di tornasole.

Il prodotto è insolubile nei solventi ordinarii. Trattato anche lungamente con acqua non si separa nei suoi costituenti, cioè in solfato di mercuriobenzilammonio e solfato di benzilamina.

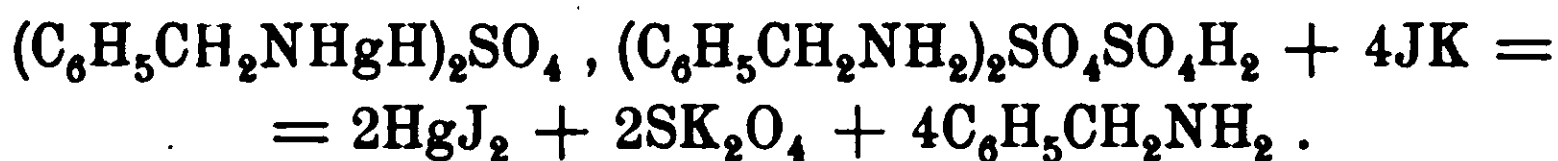
Seccato a 100-105 fornì all'analisi i numeri seguenti :

I. gr. 0,2632 di sostanza diedero gr. 0,1208 di HgS e gr. 0,123 di $SBaO_4$.

II. gr. 0,4694 di sostanza diedero gr. 0,2189 di HgS e gr. 0,2132 di $SBaO_4$.

	calcolato per $(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4$, $(C_6H_5CH_2NH)_2SO_4H_2$	trovato I.	trovato II.
Hg %	39,22	39,57	40,18
SO_3 „	15,68	16,05	15,59

La reazione tra questo composto e l'joduro di potassio ha luogo nel modo seguente :

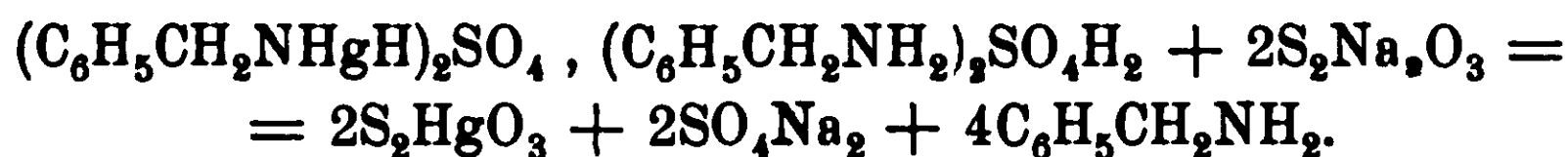
$$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4 , (C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4SO_4H_2 + 4JK =$$
$$= 2HgJ_2 + 2SK_2O_4 + 4C_6H_5CH_2NH_2 .$$

Per ciascuna molecola del doppio sale si rendono libere quattro molecole di benzilamina.

III. gr. 0,5235 di sostanza sciolti nell'acqua per mezzo dell'joduro di potassio ed esposti a distillazione in corrente di vapore lasciarono un residuo alcalino il quale fu neutralizzato mediante cc. 0,35 di acido solforico $\frac{N}{10}$. Supponendo che nella reazione si potesse produrre potassa caustica, questa quantità di acido corrisponderebbe a gr. 0,002 di quell' alcali. Il distillato era parimenti alcalino e richiese per essere neutralizzato cc. 20,4 dello stesso acido, corrispondenti a gr. 0,2188 di benzilamina.

IV. gr. 0,2986 di sostanza sciolti nell'acqua per mezzo dell'joduro di potassio fornirono un liquido alcalino il quale per essere neutralizzato richiese cc. 11,6 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,1241 di benzilamina.

	calcolato	trovato	
		III.	IV.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	41,96	41,70	41,56
KOH »	—	0,38	—

Coll'iposolfito di sodio si ha:

$$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4\,,\,(C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4H_2 + 2S_2Na_2O_3 =$$
$$= 2S_2HgO_3 + 2SO_4Na_2 + 4C_6H_5CH_2NH_2.$$

Gr. 0,4188 di sostanza sciolti nella soluzione di iposolfito, fornirono un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 16,3 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,1744 di benzilamina.

	calcolato	trovato
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	41,96	41,64

Col bromuro di ammonio si ha:

$$(C_6H_5CH_2NHgH)_2SO_4\,,\,(C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4H_2 + 4BrNH_4 =$$
$$= 2HgHr_2 + 2(C_6H_5CH_2NH_2)_2SO_4H_2 + 4NH_3\,.$$

Gr. 0,3594 di sostanza sciolti nella soluzione di bromuro di ammonio fornirono un liquido fortemente alcalino il quale fu

neutralizzato da cc. 13,7 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0233 di NH_3.

	calcolato	trovato
NH_3 %	6,67	6,48

Nitrato di mercuriobenzilammonio con nitrato di benzilamina
$C_6H_5CH_2NHgHNO_3$, $C_6H_5CH_2NH_2NHO_3$.

Aggiungendo benzilamina ad una soluzione acquosa di azotato mercurico contenente la minor possibile quantità di acido nitrico, si ha un precipitato bianco caseoso. Scaldando a bagno maria il precipitato si scioglie in gran parte ed il liquido filtrato, per raffreddamento depone belle lamine scolorite, brillanti. L'acqua madre di questo prodotto rimessa a contatto colla porzione di precipitato rimasta indisciolta, ne scioglie a caldo una nuova quantità e fornisce nuove lamine. Ripetendo più volte l'operazione si finisce per isciogliere completamente il precipitato.

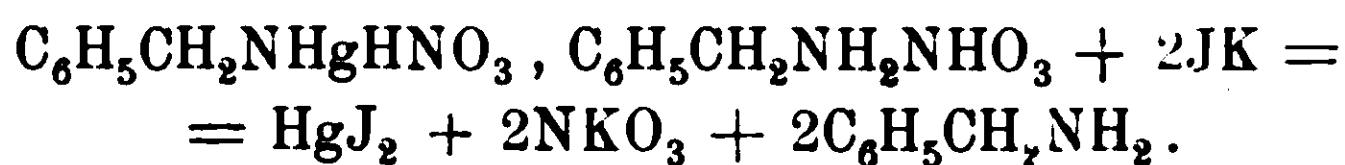
Queste lamine perdono alquanto del loro splendore per opera di lavamenti fatti a freddo con acqua e con alcool; la composizione resta però sensibilmente invariata. Gli stessi lavamenti operati alla temperatura di ebollizione dei solventi, danno luogo ad una profonda decomposizioue.

Il prodotto fu seccato sopra l'acido solforico ed analizzato:

I. gr. 0,566 di sostanza fornirono gr. 0,248 di HgS.
II. gr. 0,4169 di sostanza fornirono gr. 0,1834 di HgS.

	calcolato per	trovato	
	$C_6H_5CH_2NHgHNO_3$, $C_6H_5CH_2NH_2NHO_3$	I.	II.
Hg %	37,17	37,77	37,92

Questo composto reagisce coll'joduro di potassio nel modo seguente:

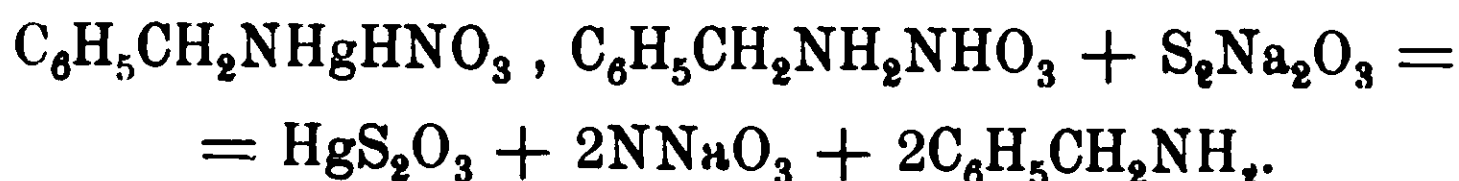
$$C_6H_5CH_2NHgHNO_3, C_6H_5CH_2NH_2NHO_3 + 2JK =$$
$$= HgJ_2 + 2NKO_3 + 2C_6H_5CH_2NH_2.$$

cioè per ogni molecola del doppio nitrato si producono due molecole di benzilamina.

III. gr. 0,6947 di sòstanza furono sciolti nell'acqua mediante l'joduro di potassio e sottoposti a distillazione in corrente di vapore. Il distillato era fortemente alcalino e richiese per essere neutralizzato cc. 26 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0;2782 di benzilamina. Anche il residuo della distillazione era alcalino e fu neutralizzato da cc. 0,6 dello stesso acido. Supponendo che nella reazione tra l'joduro di potassio ed il doppio nitrato si possa produrre dell'idrossido di potassio, in questo esperimento la proporzione di questo composto sarebbe di gr. 0,0034.

IV. gr. 0.1487 di sostanza stemperati nell'acqua e sciolti mediante l'joduro di potassio, fornirono un liquido alcalino che fu neutralizzato mediante cc. 5,5 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti gr. 0,0589 di benzilamina.

	calcolato	trovato	
		III.	IV.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	39,78	40,12	39,61
KOH »	—	0,49	—

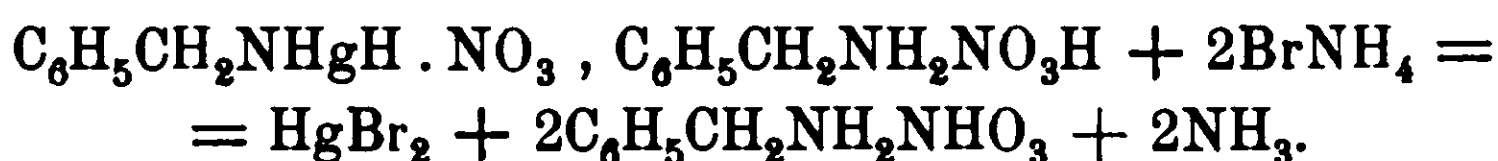
Coll'iposolfito di sodio la reazione si svolge nel modo seguente:

$$C_6H_5CH_2NHgHNO_3\,,\ C_6H_5CH_2NH_2NHO_3 + S_2Na_2O_3 =$$
$$= HgS_2O_3 + 2NNaO_3 + 2C_6H_5CH_2NH_2.$$

V. gr. 0,5861 di sostanza stemperati in una soluzione di iposolfito di sodio vi si sciolsero producendo un liquido fortemente alcalino il quale fu neutralizzato mediante cc. 21,5 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,2301 di benzilamina.

VI. gr. 0,3766 di sostanza nelle stesse condizioni produssero gr. 0,1493 di benzilamina.

	calcolato	trovato	
		V.	VI.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	39,78	39,26	39,64

Col bromuro di ammonio questo doppio nitrato reagisce nel modo che segue:

$$C_6H_5CH_2NHgH . NO_3 , C_6H_5CH_2NH_2NO_3H + 2BrNH_4 =$$
$$= HgBr_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2NHO_3 + 2NH_3.$$

Gr. 0,151 di sostanza sciolti nell' acqua mediante bromuro d' ammonio fornirono un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 5,6 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0095 di NH_3.

	calcolato	trovato
NH_3 %	6,32	6,29

Si tentò inutilmente la preparazione del semplice nitrato di mercuriobenzilammonio ($C_6H_5CH_2NHgHNO_3$), tanto operando per doppia decomposizione tra l'azotato di sodio ed il doppio acetato, quanto dal nitrato complesso sopra descritto trattandolo colla quantità di potassa caustica necessaria alla decomposizione del solo nitrato di benzilamina.

Acetato di mercuriobenzilammonio con acetato di benzilamina
$C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2 , C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2.$

Questo composto fu ottenuto aggiugendo ad una soluzione acquosa satura di acetato mercurico, un eccesso di benzilamina, cioè tanto di questo alcaloide da avere una reazione fortemente alcalina. Si manifestò una leggera elevazione di temperatura e la massa abbandonata a sè si trasformò in una poltiglia composta di microscopiche tavolette rettangolari.

È copiosamente solubile nell'acqua calda, discretamente solubile nell'acqua fredda. Si scioglie poco nell'alcool freddo, abbondantemente invece in quello che è bollente e per raffreddamento se ne separa in forma di belle tavole rettangolari splendenti. Esposto all'azione del calore si scompone senza fondere.

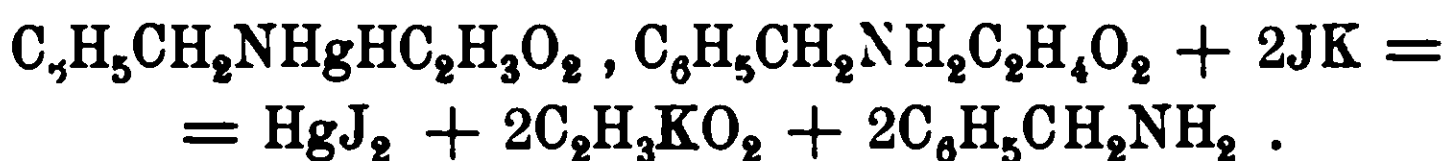
Seccato sopra l'acido solforico ed analizzato, diede i numeri seguenti:

1. gr. 0,5653 di sostanza fornirono gr. 0,2493 di HgS.

II. gr. 0,4385 di sostanza fornirono gr. 0,193 di HgS.
III. gr. 0,3309 di sostanza fornirono gr. 0,1451 di HgS.

	calcolato per	trovato		
	$C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2 , C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2$	I.	II.	III.
Hg %	37,59	38,02	37,94	37,80

Questo composto si scioglie facilmente nella soluzione acquosa di joduro di potassio, e per ogni sua molecola si producono due molecole di benzilamina

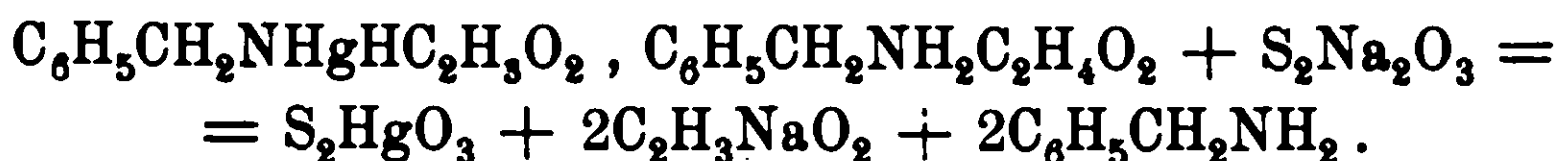
$$C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2 , C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2 + 2JK =$$
$$= HgJ_2 + 2C_2H_3KO_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2 .$$

IV. gr. 0,5658 di sostanza distillati in corrente di vapore insieme a joduro di potassio fornirono un distillato alcalino il quale venne neutralizzato da cc. 21,6 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,2311 di benzilamina. Il residuo della distillazione era pure alcalino e fu neutralizzato da cc. 1 dello stesso acido. Supponendo che nella reazione si fosse prodotto idrossido di potassio, la proporzione di questa sostanza sarebbe stata di gr. 0,0056.

V. gr. 0,1956 di sostanza trattati con soluzione di joduro di potassio fornirono un liquido alcalino che fu neutralizzato da cc. 7,4 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0792 di benzilamina.

VI. gr. 0,1926 di sostanza trattati nell' istesso modo fornirono gr. 0,077 di benzilamina.

	calcolato	trovato		
		IV.	V.	VI.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	40,23	40,84	40,49	39,98
KOH "	—	0,98	—	—

Con iposolfito di sodio si ebbe analoga reazione

$$C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2 , C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2 + S_2Na_2O_3 =$$
$$= S_2HgO_3 + 2C_2H_3NaO_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2 .$$

VII. gr. 0,0817 di sostanza sciolti nell'acqua contenente iposolfito di sodio, fornirono un liquido alcalino per neutralizzare il quale occorsero cc. 3,1 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0332 di benzilamina.

VIII. gr. 0,2089 di sostanza nelle stesse condizioni consumarono cc. 7,9 di acido corrispondenti a gr. 0,0845 di benzilamina.

	calcolato	trovato	
		VII.	VIII.
$C_6H_5CH_2NH_2$ %	40,23	40,64	40,45

Col bromuro d'ammonio la reazione ha luogo nel modo seguente:

$$C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2\ ,\ C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2 + 2BrNH_4 =$$
$$= HgBr_2 + 2C_6H_5CH_2NH_2C_2H_4O_2 + 2NH_3\ .$$

Gr. 0,2864 di sostanza stemperati in una soluzione di bromuro di ammonio vi si disciolsero comunicando al liquido reazione fortemente alcalina, la quale fu neutralizzata da cc. 10,8 di acido solforico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,0184 di NH_3.

	calcolato	trovato
NH_3 %	6,39	6,42

Da questo doppio acetato non mi fu possibile ottenere il semplice acetato di mercuriobenzilammonio $C_6H_5CH_2NHgHC_2H_3O_2$ mediante la reazione con la quantità di potassa caustica calcolata occorrente alla scomposizione dell'acetato di benzilamina laterale. Si ebbe sempre un composto contenente un eccesso di mercurio.

Parma. Istituto Chimico farmaceutico della R. Università. Marzo 1896.

Ricerche sul comportamento della nitrobenzina come solvente nelle ricerche crioscopiche;

nota di G. AMPOLA ed E. CARLINFANTI.

Le numerose ricerche che seguirono la scoperta di Raoult, e che hanno avuto per iscopo di stabilire sino a qual punto fosse applicabile il metodo crioscopico per la determinazione dei pesi molecolari, hanno subito mostrato che non tutti i solventi davano risultati attendibili per i varî composti: e così mentre è stato provato che nell'acido acetico tutte le sostanze dànno abbassamenti molecolari normali, nella benzina invece le sostanze che contengono l'ossidrile si comportano in modo affatto irregolare (1); similmente si comporta il paraxilene (2), il bromoformio (3) ed altri solventi neutri.

Queste ed altre anomalie si sono spiegate con la formazione delle così dette soluzioni solide, dovute all'analogia di costituzione tra solvente e sostanza disciolta. L'argomento è certo importante ed è per portare un nuovo contributo a questi studî che abbiamo voluto esaminare attentamente la nitrobenzina.

La nitrobenzina come solvente in crioscopia fu introdotta dal Raoult (4), il quale esaminò il comportamento di 18 sostanze di varia funzione, e mostrò che essa si comportava rispetto agli alcool ed agli acidi in modo simile alla benzina; in qualche rara occasione è stata adoperata per determinazione di pesi molecolari, e recentemente Dahms (5) ha studiato i punti di congelamento di miscugli di essa con benzina, bromuro d'etilene, acido acetico, fenol e mentol.

Per procurarci la nitrobenzina necessaria alle nostre esperienze, abbiamo purificato l'essenza di mirbana commerciale, lavandola prima con carbonato sodico, poi distillandola a pressione ridotta, e terminando di purificarla per cristallizzazione. Abbiamo così avuto un prodotto che congelava a 3°,84.

Per una nitrobenzina fondente a 5°,28 Petterson ha trovato il

(1) Paternò, Gazz. chim., t. XIX.
(2) Paternò e Montemartini, Gazz. chim., t. XXIV, p. II.
(3) Ampola e Manuelli, Gazz. shim. t. XX, p. II.
(4) Annales de chimie et de physique, 1884, p. 78.
(5) Poggendorff's Annalen.

calore latente di fusione eguale a 22,3, onde con la nota formola di van't Hoff si calcola per costante dell'abbassamento molecolare il numero 68,6 che come vedremo corrisponde molto bene a quello che risulta dalle nostre esperienze.

Nelle nostre ricerche abbiamo operato secondo Beckmann, ed abbiamo usato dei termometri di Baudin, divisi in cinquantesimi di grado.

Vi abbiamo aggiunto anche i risultati che si calcolano dalle esperienze citate di Dahms per la benzina, bromuro di etilene, acido acetico, fenol, mentol.

I risultati da noi ottenuti sono compresi nelle seguenti tavole;

I. Sostanz varie.

Benzina C^6H^6. P. M. = 78.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassomento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
1	0,2476	0°,24	0,969	75,582	71,1
2	0,7238	0 ,67	0,925	72,150	74,6
3	1,4632	1 ,30	0,888	69,264	77,6
4	2,5580	2 ,19	0,856	66,768	80,6
5	4,4123	3 ,73	0,845	65,910	
6	6,8957	5 ,54	0,803	62,634	
7	9,5476	7,44	0,779	60,762	89,8

Bromobenzina C^6H^5Br. P. M. = 157.

8	0,5434	0°,26	0,478	75,046	144,6
9	1,5694	0 ,70	0,446	70,022	
10	2,9648	1 ,29	0,435	68,295	158,5
11	4,4031	1 ,86	0,422	66,254	
12	11,5623	4 ,54	0,392	61,544	
13	31,5627	10 ,90	0,345	54,165	199,8

Toluol $C^6H^5CH^3$. P. M. = 92.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
14	0,4267	0°,32	0,749	68,908	92
15	1,2873	0 ,97	0,753	69,276	
16	2,6892	1 ,92	0,727	66,884	94,8
17	7,2377	4 ,79	0,661	60,812	
18	10,4309	6 ,66	0,638	50,696	
19	13,9974	8 ,52	0,608	55,936	
20	17,0162	10, 11	0,594	54,648	
21	21,0864	11 ,94	0,566	51,520	121,9

Bromotoluol $C^6H^4BrCH^3$. P. M. = 171.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
22	0,5207	0°,24	0,460	78,660	149,7
23	1,5678	0 ,72	0,459	78,489	
24	3,3944	1 ,44	0,424	72,504	162,6
25	9,8291	8 ,85	0,391	66,861	
26	15,5313	5 ,72	0,368	62,928	
27	30,9048	9 ,95	0,321	54,891	
28	46,0009	13 ,63	0,296	50,616	232,8

Para-xilene $C^6H^4(CH^3)^2$. P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
29	1,1448	0°,76	0.663	70,278	103,9
30	2,4527	1 ,57	0,640	67,840	
31	3,9732	2 ,52	0,634	6 7,204	110,5
32	6,0727	3 ,79	0,624	66,144	
33	8,3878	4 ,91	0,585	62,010	
34	12,4066	6 ,71	0,540	57,240	
35	16,4203	8 ,39	0.510	54,060	
36	21,1325	10 ,23	0,484	51,304	142.5

Benzaldeide C^6H^5COH. P. M. = 106.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
37	0,5895	0°,43	0,729	77,274	81,7
38	1,8013	1 ,16	0,643	68,158	
39	3,3804	2 ,08	0,615	65,190	112,1
40	5,8136	3 ,47	0,596	63,176	
41	9,8048	5 ,54	0,565	59,890	
42	14,3685	7 ,94	0,552	58,512	
43	18,9291	10 ,08	0,532	56,392	
44	24,2482	12 ,32	0,507	53,742	135,8

Veratrol $C^6H^4(OCH^3)^2$. P. M. = 138.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
45	0,7715	0°,41	0,5414	73,3332	129,8
46	2,8093	1 ,19	0,5158	71,1114	134
47	8,5291	4 ,15	0,4865	67,1370	
48	13,6171	6 ,49	0,4766	65,7708	
49	18,2956	8,89	0,4697	64,8186	
50	24,0382	14 ,21	0,4663	64,3494	148

Naftalina $C^{10}H^8$. P. M. = 128.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
51	0,0299	0°,02	0,668	85,404	100,15
52	0,1307	0 ,09	0,688	88,064	
53	0,7472	0 ,48	0,642	82,176	107,41
54	2,0489	1 ,12	0,546	69,888	126,2
55	5,1154	2 ,65	0,518	66,256	133,2
56	8,7227	4 ,40	0,504	64,512	
57	11,6210	5 ,60	0,481	61,568	143,1

Ossalato d' etile $(CO^2 . C^2H^5)^2$. P. M. = 146.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
58	0,4995	0°,24	0,4804	70,1384	143,6
59	1,7091	0 ,86	0,5031	73,4526	
50	3,8258	2 ,06	0,5384	78,6064	128,2
51	5,6359	2 ,94	0,5216	76,1536	132,3
62	8,3738	4 ,09	0,4764	69,5544	
63	12,2125	5 ,55	0,4544	66,3424	
64	17,2935	8 ,21	0,4747	69,3062	
65	34,5357	15 ,52	0,4493	65,5978	153,3

Tiofene C^4H^4S. P. M. = 84.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
66	0,5189	0°,42	0,809	67,956	85,2
67	1,5688	1 ,28	0,815	68,460	
68	3,1012	2 ,54	0,819	68,796	
69	6,0731	4 ,50	0,740	62,160	93
70	9,1810	6 ,58	0,716	€0,144	
71	12,2137	8 ,72	0,713	59,892	
72	15,6956	10 ,78	0,686	57,624	
73	19,5525	12 ,38	0,633	53,172	100,8

Cloroformio $CHCl^3$. P. M. = 120.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
74	0,3436	0°,20	0,582	69,840	118,5
75	1,6628	0 ,94	0,565	67,800	
76	2,8107	1 ,57	0,558	66,960	
77	4,4707	2 ,52	0,563	67,560	128,3
78	7,1159	3 ,86	0,542	65,040	
79	9,9183	5 ,34	0,538	64,560	
80	12,8478	6 ,77	0,526	63,120	
81	16,5201	8 ,42	0, 10	61,200	
82	27,1949	13 ,30	0,488	58,560	5140,8

Bromoformio $CHBr^3$. P. M. = 253.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
83	0,7393	0°,22	0,297	75,141	231,8
84	1,7192	0 ,50	0,290	73,370	
85	8,7058	1 ,02	0,275	69,575	250,6
86	6.6820	1 ,82	0,272	68,816	
87	12,0534	3 ,08	0,255	64,515	
88	15,5566	8 ,98	0,255	64,515	
89	22,4670	5 ,51	0,245	61,985	
90	29,0038	7 ,02	0,241	60,973	
91	44,0046	10 ,06	0,228	75,684	301,8

II. Acidi.

Acido formico H . COOH. P. M. = 46.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
92	0,5494	0°,49	0,891	40,986	77
93	1,4085	1 ,16	0,823	37,858	
94	2,7831	2 ,12	0,754	34,684	90
95	4,5270	3 ,07	0,678	31,188	
96	7,9656	4 ,52	0,567	26,082	
97	14,1873	6 ,33	0,446	20,516	
98	18,7854	7 ,22	0,384	17,664	
99	34,9658	8 ,00	0,228	10,488	301

Acido acetico CH^3 . COOH. P. M. = 60.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
100	0,3458	0°,28	0,809	48,54	85
101	0,9690	0 ,64	0,606	36,36	
102	1,9238	1 ,17	0,608	36,48	

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
103	2,9595	1°,72	0,581	34,86	118
104	4,7234	2 ,65	0,561	33,66	
105	6.4490	3 ,41	0,528	31,68	
106	9,0698	4 ,68	0,515	30,90	
107	13,4786	6 ,32	0,468	28,08	
108	18,1006	7 ,96	0,439	26,84	157

Acido valerianico $CH^3(CH^2)^3COOH$. P. M. = 102.

109	0,3750	0°,18	0,480	48,960	143
110	0,9488	0 ,44	0,463	47,226	
111	2,3691	0 ,92	0,388	39,576	177
112	4,2901	1 ,54	0,358	36,516	
113	6,7576	2 ,29	0 338	34,476	
114	10,6698	3 ,25	0,304	31,008	
115	16,5487	4 ,65	0,280	28,560	
116	26,2094	6 ,56	0,250	25,500	
117	41,9428	8 ,23	0,196	19,992	351

Acido isobutirrico $(CH^3)^2CH . COOH$. P. M. = 88.

118	0,3336	0°,22	0,6565	57,7720	104
119	1,0545	0 ,50	0,4741	41,7208	
120	2,4479	1 ,05	0,4280	37,6640	160
121	4,2274	1 ,71	0,4046	35,6048	
122	7,2840	2 ,73	0,3747	32,9736	
123	12,6793	4 ,43	0,3493	30,7384	
124	18,5225	6 ,06	0,3271	28,7848	
125	24,8895	7 ,54	0,3029	26,6552	
126	37,3474	9 ,98	0,2672	23,5136	259

III. Alcooli.

Alcool etilico CH^3CH^2OH. P. M. = 46.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
127	0,4047	0°,51	1,2601	57,9646	54
128	1,1637	1 ,32	1,1343	52,1778	
129	3,5487	2 ,745	0,7735	35,5810	89
130	4,910 8	3 ,22	0,6556	30,1576	
131	6,876 9	3 ,78	0,5496	25,2816	
132	9,2840	4 ,25	0,4577	21,0542	
133	17,4123	5 ,24	0,3009	13,8414	
134	27,9867	6 ,05	0,2161	9,9406	
135	46,2883	6 ,84	0,1477	6,7942	466

Alcool iso-propilico $(CH^3)^2CHOH$. P. M. = 60.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
136	0,2686	0°,82	1,191	71,460	57
137	0,7875	0 ,84	1,066	63,960	
138	1,8345	1 ,58	0,861	51,660	
139	2,8661	2 ,12	0,739	44,340	93
140	4,1274	2 ,69	0,651	39,060	
141	6,8275	3 ,42	0,500	30,000	
142	15,8864	4 ,70	0,295	17,700	
143	26,0487	5 ,48	0,210	12,600	
144	52,4657	6 ,21	0,118	7,080	583

Alcool isobutilico $(CH^3)^2CH . CH^2OH$. P. M. = 74.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
145	0,3671	0°,35	0,953	70,522	72
146	1,0647	0 ,94	0,882	65,268	
147	2,1932	1 ,65	0,752	55,648	92
148	3,4491	2 ,20	0,637	47,138	

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
149	5,8766	2°,99	0,508	37,592	
150	13,5503	4 ,11	0,303	22,422	
151	26,6427	4 ,84	0,181	13,394	
152	49,5631	5 ,02	0,101	7,474	681

Alcool caprilico $C^8H^{18}O$. P. M. = 130.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
153	0,3466	0°,23	0,663	86,190	104
154	1,1571	0 ,65	0,561	72,930	
155	2,6133	1 ,31	0,501	65,130	138
156	3,7240	1 ,76	0,472	61,360	
157	5,4033	2 ,35	0,434	56,420	
158	8,4174	3 ,33	0,395	51,350	
159	16,3601	5 ,20	0,317	41,210	
160	25,3726	6 ,71	0,264	34,320	
161	41,6388	8 ,89	0,213	27,690	323

Trimetilcarbinol $(CH^3)^3COH$. P. M. = 74.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
162	0,5325	0°,46	0,863	68,862	79,8
163	1,1138	0 ,91	0,817	60,458	
164	2,1026	1 ,60	0,760	56,240	90,6
165	3,6676	2 ,40	0,654	48,396	
166	11,9431	4 ,62	0,386	28,564	178,3

Alcool benzilico $C^6H^5CH^2OH$. P. M. = 108.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
167	0,6200	0°,88	0,612	66,096	112
168	1,9151	1 ,08	0,568	60,804	
169	4,0302	2 ,02	0,501	54,108	137
170	7,3092	3 ,22	0,440	47,520	
171	20,8253	6 ,28	0,301	32,508	
172	31,1205	8 ,20	0,263	28,404	
173	43,8234	10 ,06	0,232	25,056	
174	59,2995	11 ,94	0,201	21,708	342

Acido cinnamico $C^6H^5CH . CH . CH^2OH$. P. M. = 134.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
175	0,5413	0°,34	0,628	84,152	109
176	1,8523	0 ,90	0,485	61,990	
177	2,9618	1 ,35	0,455	60,970	143
178	4,1191	1 ,78	0,432	57,888	
179	5,2521	2 ,14	0,407	54,538	
180	8,9743	8 ,08	0,334	45,962	
181	14,9110	4 ,35	0,291	38,994	
182	25,7552	6 ,28	0,243	32,562	282

Etere dietilico della glicerina $C^3H^5\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown (OC^2H^5)^2 \end{matrix}$ P. M. = 148.

183	0,4584	0°,20	0,4363	64,5724	158
184	2,5809	1 ,02	0,3952	58,4896	
185	4,2762	1 ,57	0,3671	54,3308	187
186	6,7362	2 ,38	0,3533	52,2884	
187	9,8058	3 ,16	0,3222	47,6856	
188	14,1529	4 ,32	0,3052	45,1696	
189	21,0461	5 ,54	0.2632	38,9536	
190	28,4059	7 ,38	0,2598	38,4504	
191	44,8834	10 ,64	0.2370	35,0760	291

IV. Fenoli.

Fenol C^6H^5OH. P. M. = 94.

192	1,0726	0°,87	0,811	76,234	85
193	2,3147	1 ,68	0,725	68,150	

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
194	3,7041	2°,50	0,674	63,356	102
195	5,9130	3 ,90	0,659	61,946	
196	8,8685	5 ,13	0,612	57,528	
197	12,3314	7 ,10	0,575	54,050	
198	17,2563	7 ,34	0,541	50,854	127

Timol $C^6H^8(CH^3)(C^3H^7)OH$. P. M. = 149.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
199	0,46[illegible]8	0°,26	0,554	82,234	124
200	1,6222	0 ,76	0,468	69,732	
201	3,4264	1 ,48	0,431	64,219	159
202	10,0732	4 ,07	0,404	60,196	
203	15,1515	5 ,90	0,389	57,961	
204	20,6438	8 ,04	0,389	57,961	
205	30,1847	11 ,12	0,363	54,832	187

Paracresol $C^6H^4(CH^3)OH$. P. M. = 108.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
206	0,5863	0°,30	0,511	55,188	134
207	1,5474	0 ,89	0,575	62,100	
208	3,3799	1 ,82	0,538	58,104	161
209	6,3401	3 ,33	0,525	56,700	
210	11,6147	5 ,53	0,476	51,403	
211	16,5544	7 ,48	0,451	43,708	
212	23,4318	9 ,85	0,420	45,360	161

V. Alcaloidi.

Anilina $C^6H^5NH^2$. P. M. = 93.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
213	0,5723	0°,49	0,856	79,608	80,5
214	1,8687	1 ,45	0,775	72,075	

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
215	3,8980	2°,77	0,710	66,030	97
216	7,1785	4 ,87	0, 78	63,054	
217	11,0633	7 ,17	0,648	60,264	
218	15,0976	9 ,41	0,623	57,939	
219	19,4614	11 ,77	0,604	56,172	
220	21,4049	12 ,21	0,570	53,010	121

Dimetilanilina $C^6H^5N(CH^3)^2$. P. M. = 121.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
221	1,1329	0°,67	0,591	71,511	116,7
222	2,5859	1 ,47	0,568	68,728	121,3
223	5,5555	3 ,09	0,556	67,276	
224	12,1739	6 ,29	0,516	62,436	
225	16,2100	8 ,19	0,505	61,105	
226	18,7807	9 ,29	0,494	59,774	
227	23,4679	11 ,45	0,487	58,927	141,4

Coniina $C^8H^{17}N$. P. M. = 127.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
228	2,3755	1°,10	0,463	58,801	149
229	3,7128	1 ,64	0,441	56,007	
230	6,3212	2 ,70	0,427	54,229	
231	8,9529	3 ,64	0,406	51,562	
232	14,3888	5 ,51	0,382	48,514	
233	22,7264	7 ,62	0,335	42,545	205

Chinolina $C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}CH.CH\\ \quad\ \ |\\ N{=}CH\end{array}\right.$ P. M. = 128,7.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
234	0,7446	0°,52	0,698	89,8329	98,7
235	2,1382	1 ,26	0,589	76,8043	117,6

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare T = 69
236	4,1781	2°,36	0,564	72,5868	126,3
237	7,2031	3 ,78	0,524	67,4388	
238	11,8574	5 ,88	0,495	63,7065	
239	18,8574	8 ,64	0,455	58,5585	
240	23,1931	10 ,24	0,441	56,7567	
241	28,2534	12 ,10	0,428	55,0836	161
		Piridina C^5H^5N. P. M. = 79.			
242	2,4852	1°,96	0,788	62,252	87,4
243	4,4749	3 ,40	0,759	59,961	
244	7,3427	5 ,56	0,757	59,803	
245	10,5574	7 ,67	0,726	57,354	
246	13,9530	9 ,90	0,709	56,011	
247	17,3552	11 ,88	0,648	54,036	100,7
		Piperidina $C^3H^{10}NH$. P. M. = 85.			
248	3,4977	2°,13	0,608	51,680	113
249	6,2997	3 ,76	0,596	50,660	
250	10,1941	5 ,99	0,587	49,895	
251	15,0079	8 ,18	0,545	46,325	
252	19,4516	10 ,04	0,516	43,860	
253	24,0629	11 ,56	0,480	40,800	143

VI. Esperienze di Dahms.

Benzina C^6H^6. P. M. = 78.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1	1,084	0,97	0,894	69,732
2	4,527	4,08	0,901	70,278
3	10,361	9,13	0,881	68,718
4	16,474	14,26	0,865	67,470
5	19,812	17,57	0,886	69,088
6	23,944	20,64	0,862	67,436
7	28,369	25,66	0,904	70,512

Bromuro d'etilene $C^2H^4Br^2$. P. M. = 188.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
8	1,803	0,67	0,371	69,748
9	5,831	2,15	0,368	69,184
10	13,389	4,78	0,357	67,116
11	25,464	9,11	0,357	67,116
12	36,560	13,04	0,356	66,928
13	51,909	18,35	0,353	66,364

Acido acetico $CH^3CO.OH$. P. M. = 60.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
14	0,619	0,40	0,646	38,76
15	2,008	1,22	0,607	36,42
16	5,000	2,97	0,594	35,64
17	13,551	6,70	0,494	29,64
18	15,160	9,25	0,610	36,60
19	18,351	11,35	0,618	40,08

Fenol C^6H^5OH. P. M. = 94.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
20	0,383	0,293	0,765	71,91
21	1,889	1,265	0,669	62,88
22	4,462	2,87	0,643	60,442
23	9,629	6,22	0,645	60,63
24	18,163	12,32	0,678	63,732
25	26,06	17,12	0,657	61,758
26	30,525	21,02	0,688	64,672
Mentol $C^{10}H^{19}OH$. P. M. = 156.				
27	2,815	1,14	0,404	63,024
28	6,430	2,24	0,348	54,288

Dall'esame dei dati riportati risulta che il comportamento della nitrobenzina è analogo a quello della benzina, del bromoformio, del paraxilene, e del parabromotoluene, recentemente studiato dal prof. Paternò :

1° Hanno un comportameuto che può dirsi normale il paraxilene, la benzina, il toluene, il tiofene, il veratrol, la naftalina, il bromoformio, il cloroformio, la bromobenzina, il bromotoluene, bromuro d'etile, l'aldeide benzoica. Il tiofene, che nella benzina è anormale, presenta invece un comportamento regolare in questo solvente, come avviene nel paraxilene e nel bromoformio.

2° Degli alcaloidi hanno un comportamento normale l'anilina e la dimetilanilina, e vediamo che per concentrazioni comprese tra 1 e 55 %, l'abbassamento molecolare non varia. Degli altri alcaloidi quello che si avvicina più al normale è la chinolina; l'allontanarsi degli altri dal valore normale sarà certamente dovuto a reazioni che avvengono tra solvente e sostanza per le colorazioni che assumono.

3° Per gli acidi l'analogia con la benzina, il paraxilene ed il bromoformio è completa, e producono abbassamenti che oscillano intorno alla metà del normale.

4° Per gli alcool il comportamento è completamente lo stesso che per gli altri solventi.

5° Per i fenoli si avvera quello che si avvera per gli altri solventi analoghi, cioè l'anomalia più marcata la presenta il fenol ordinario, mentre mano mano che si sale nella serie il comportamento si va sempre più avvicinando al normale.

In quanto al numero da scegliere come costante dell'abbassamento molecolare, Raoult trovò sperimentalmente 70,7, mentre con la sua regola che, cioè una molecola di sostanza qualunque sciolta in 100 molecole di solvente qualunque, produce nel punto di congelamento del solvente un abbassamento costante di 0°,62, calcolò il valore di 76,3.

Scegliendo fra le nostre esperienze quelle relative a sostanze che hanno un comportamento più regolare, e limitandosi ai dati forniti da soluzioni non troppo concentrate, si hanno le seguenti medie:

1ª Benzina (2, 3, 4)	66,60
2ª Bromobenzina (9, 10, 11)	68,19
3ª Toluene (15, 16)	68,08
4ª Bromotoluol (23, 24, 25)	72,61
5ª Paraxilene (30, 31, 32)	68,44
6ª Benzaldeide (37, 38, 39, 40)	68,44
7ª Veratrol (46, 47)	69,12
8ª Naftalina (54, 55)	68,07
9ª Tiofene (67, 68)	68,62
10ª Bromoformio (85, 86, 87)	70,65
11ª Cloroformio (75, 76, 77)	67,44
12ª Anilina (215, 216)	72,57
13ª Dimetilanilina (222, 223, 224)	69,17

da cui la media generale è 69,07, mentre come abbiamo detto in principio con la formola di van't Hoff si calcola 68,6.

Noi crediamo che possa adottarsi il 69 per costante dell'abbassamento molecolare nella nitrobenzina.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Fermentazione ammoniacale dell'acido urico;

per F. e L. SESTINI.

Il signor E. Gérard (Comp. rend. T. 122, p. 1019-1022) espone che l'acido urico è dai microrganismi scomposto e trasformato in urea e carbonato d'ammonio.

La fermentazione dell'acido urico fu studiata chimicamente e batterologicamente da Fausto e Leone Sestini sino dal 1887: come può vedersi dalla memoria inserita in questo giornale (a p. 133-139 del voi. 20); della quale fu reso conto assai esteso nei principali giornali scientifici stranieri.

Intorno alla ipotesi della colorazione degli joni;

nota II di G. MAGNANINI.

In precedenti comunicazioni [1] io ho dimostrato che, per i sali colorati che subiscono in soluzione acquosa la dissociazione elettrolitica, lo spettro di assorbimento non si risente della dissociazione, o per lo meno non se ne risente in modo da ottenersi una variazione nelle condizioni da me sperimentate. Questo comportamento è particolarmente rimarchevole per i cromoossalati studiati da me assieme al dottor Bentivoglio, e maggiormente poi per i cromosolfocianati dei quali mi sono occupato recentemente [2]. Ho concluso che le ricerche dell'Ostwald sulla eguaglianza degli spettri di assorbimento dei sali formati da uno stesso acido colorato o da una medesima base colorata, e da basi incolore ed acidi incolori, non sono prova della ipotesi della colorazione degli joni.

Studiando poi il comportamento dell'acido violurico che mi diede soluzioni acquose incolore, ma che è notevolmente dissociato e dà sali colorati, conclusi che le proprietà di questa sostanza sono in contraddizione colla ipotesi della colorazione degli joni. Tale ricerca

[1] Vedi questa Gazzetta, annate 1891 e 1893.

[2] Vedi le Memorie della R. Accademia di scienze, lettere ed Arti in Modena.

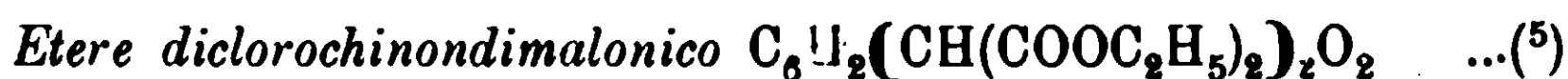
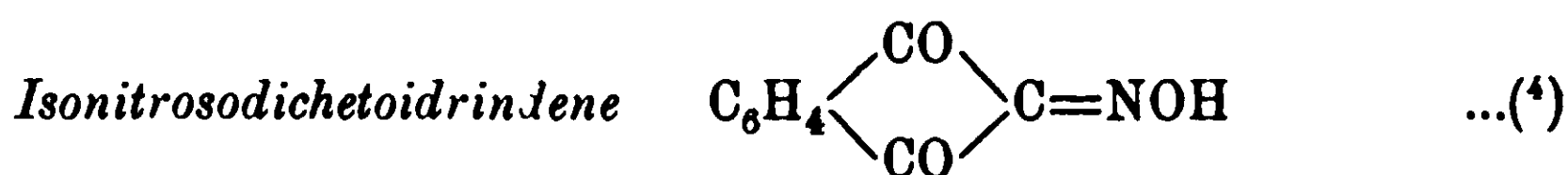
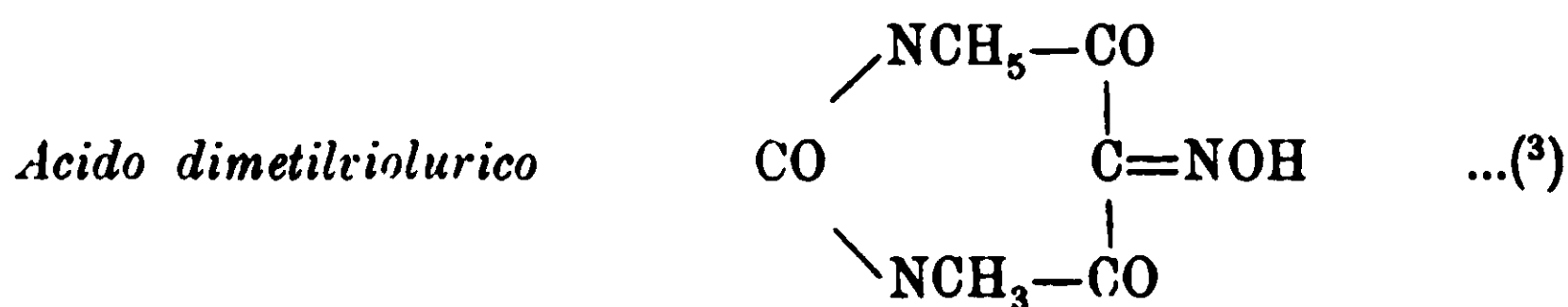
è stata ripresa nel Laboratorio del prof. Ostwald dal dottor Wagner [1], il quale, confermando le mie determinazioni per quanto riguarda la dissociazione dell'acido violurico, non ha ottenuto però soluzioni incolore di questa sostanza. Ho tardato a ritornare sopra l'argomento, perchè riprendendo il lavoro ho trovato che, in accordo coi risultati del dottor Wagner, l'acido violurico può dare soluzioni rosee anche quando si devono escludere traccio di alcali: le mie ricerche si sono rivolte a cercare una spiegazione delle differenze osservate, ed a questo non sono ancora riuscito [2].

In questa Nota comunico brevemente le osservazioni fatte sopra alcuni acidi, nei quali la dissociazione elettrolitica è accompagnata da maggiore o minore cambiamento di colore, i quali dànno sali colorati ed il cui comportamento non si saprebbe altrimenti spiegare che ricorrendo alla ipotesi della colorazione degli joni.

Ho esaminato le seguenti sostanze aventi funzione acida:

Acido dimetilviolurico $CO\langle{NCH_5-CO \atop NCH_3-CO}\rangle C{=}NOH$ ...[3]

Isonitrosodichetoidrindene $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C{=}NOH$ ...[4]

Etere diclorochinondimalonico $C_6Cl_2(CH(COOC_2H_5)_2)_2O_2$ ...[5]

Venne determinata la conducibilità elettrica dell'acido dimetil-

[1] " Ueber die Farbe der Ionen ", Zeit. f. phys. Ch. XII, 814.

[2] Questa differenza di comportamento non posso attribuirla a traccia di acidi minerali contenuta nell'acqua precedentemente adoperata, perchè tale acqua aveva reazione neutra. In queste esperienze mi sono trovato di fronte a un comportamento dell'acido violurico, ancora per me inesplicabile, ma del quale non escludo di potere a suo tempo trovare una spiegazione.

[3] Dalla caffeina, V. Andreasch, Monatshefte für Chemie XVI, 17.

[4] Ottenuto per l'azione di nitrito sodico in soluzione acida sopra il sale disodico dell'acido α-γ-dichetoidrinden-β-carbonico, V. Gabriel B. B. XXVI, 958.

[5] Dal difenossidiclorochinone per azione dell'etere sodiomalonico, V. H. S. Grindley and C. Loring Jackson B. B. XXVI, 897.

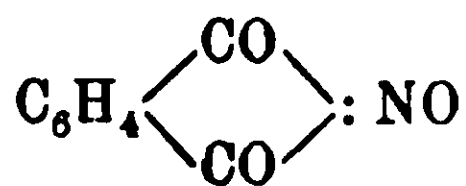
violurico e del dimetilviolurato potassico, a 25° in soluzione acquosa, e si ebbero questi risultati:

Acido dimetilviolurico				Dimetilviolurato potassico	
V	μ_v	100 m	100 k	V	μ_v
32	7,86	2,32	0,00159	40	82,5
64	10,9	3,11	0,00156	80	85,3
128	15,4	4,38	0,00157	160	87,9
256	21,7	6,17	0,00158	320	91,1
512	29,9	8,52	0,00156	640	92,7
$\mu\infty$ = 352		100 k = 0,00157		1280	96,3

Come si vede l'acido dimetilviolurico è abbastanza dissociato, il suo coefficiente di affinità si può paragonare a quello dell' acido valerianico; la dissociazione è minore però di quella dell'acido violurico per il quale venne trovata la costante 100 k=0,00272 alla medesima temperatura. Il suo sale potassico è come quello dell'acido violurico quasi completamente dissociato in soluzioni diluite. Per soluzioni equimolecolari dei due sali si osserva che il dimetilviolurato potassico esercita un assorbimento di poco inferiore a quello del violurato, e lascia passare maggior quantità di luce rossa; il violurato presenta, veduto per trasparenza, una colorazione più violetta. La differenza nei due spettri di assorbimento è però assai piccola come si può rilevare dalle fotografie eseguite con soluzioni equimolecolari (γ = 40).

Le soluzioni di acido dimetilviolurico, che allo stato solido è perfettamente bianco, presentano pertanto minore colorazione di quelle dell'acido violurico corrispondenti, ciò che si può spiegare coll' ipotesi degli joni colorati principalmente tenendo conto della minore dissociazione.

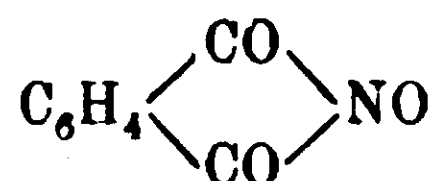
Per l'isonitrosodichetoidrinden, che cogli acidi violurico e dimetilviolurico presenta una certa analogia di costituzione, io ho osservato che le soluzioni negli alcali sono meno intensamente colorate in rosso, di quelle dei violurati e dimetilviolurati. Poichè la sostanza è di color giallo chiaro, coll' ipotesi degli joni colorati è da ritenersi che il colore rosso delle soluzioni alcaline dell' isonitrosodichetoidrindene, sia da ascriversi all'jone

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle: NO$$

che queste soluzioni contengono, jone evidentemente meno intensamente colorato degli joni dell'acido violurico, e dimetilviolurico.

Per le soluzioni acquose, anche diluite dell'isonitrosodichetoidrindene si osserva costantemente una tinta nettamente gialla; ammessa la colorazione deil'jone negativo era perciò da aspettarsi per tali soluzioni una conducibilità elettrica molto piccola. Infatti le determinazioni eseguite dettero i seguenti risultati:

V	μ_v	100 m	100 k
160	4,50	1,27	0,0000102
320	6,41	1,80	0,0000105
640	9,25	2,60	0,0000109
	$\mu\infty = 355$		100 k = 0,0000105

In causa della piccolissima dissociazione, e sopratutto della minore intensità di colorazione rossa dell'jone.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NO$$

in paragone degli joni degli acidi violurico e dimetilviolurico, le soluzioni dell' isonitrosodichetoidrindene conservano la colorazione gialla della parte non dissociata; se però si passa a soluzioni estremamente diluite e se ne esaminano grossi strati, si manifesta una colorazione aranciata, che è evidentemente l'indizio della presenza degli joni che si sono formati; la tinta rossa però non arriva a prevalere.

Un comportamento tutto particolare, che è bellissimo esempio in favore della ipotesi dell'Ostwald, è presentato dall'etere dicloroehinondimalonico. Questa sostanza che allo stato solido presenta colore giallo chiaro è, a freddo, nell' acqua quasi completamente insolubile; la soluzione satura presenta minima conducibilità elettrica. Se però si riscalda l' etere nell' acqua alla ebullizione, una piccola quantità della sostanza si scioglie: la soluzione acquista colorazione azzurra non intensa e conduce un po' meglio l'elettricità. Per raffreddamento l'acido si separa cristallizzato, ed il liquido ritorna incolore. Se si aggiunge una traccia di alcali, l' acido a

freddo si ridiscioglie e si ottiene un liquido di colore azzurro cupo, intensissimo.

Evidentemente l'jone $C_6Cl_2(C(COOC_2H_5)_2)_2O_2$ è molto intensamente colorato in azzurro. Infatti le soluzioni dell'etere nell'acqua bollente le quali contengono detto jone in quantità molto piccola, sono debolmente colorate in azzurro; non si può ammettere che tale colorazione derivi da presenza di traccio di alcali o da qualche sorta di salificazione della sostanza, giacchè tali soluzioni per raffreddamento si scolorano. Mi pare che senza accettare l'ipotesi della colorazione degli joni, sarebbe impossibile spiegare questo comportamento così caratteristico dell'etere diclorochinondimalonico.

In conclusione, le esperienze descritte in questa Nota mi conducono a ritenere che in certi casi l'ipotesi geniale della colorazione degli joni è molto utile a spiegare i fatti osservati. Per questi casi, che sono per ora assai pochi, l'ipotesi di Ostwald si presta veramente bene; si può dire che è per questi casi che essa acquista un forte grado di probabilità, sembra invece che in generale il colore degli joni non era sensibilmente differente dal colore della parte non dissociata.

Modena. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Esperienze relative alle acque potabili che hanno percorso tubi di piombo;

nota preliminare di U. ANTONY e I. BENELLI.

(Giunta il 30 marzo 1896).

L'azione che l'acqua esercita sul piombo metallico è stata oggetto di numerose e svariate ricerche, come quella che per la sua importanza ha richiamato l'attenzione dei chimici e degli igienisti; e la letteratura è così ricca in proposito, che sarebbe lavoro di non piccola mole il voler citare tutte le osservazioni registrate nei vari trattati. Noi ci limiteremo ad accennare le più importanti conclusioni stabilite relativamente a tale questione e, fra queste, quelle sole che hanno stretto rapporto con lo scopo del presente lavoro.

Il fatto che l'acqua distillata attacca il piombo fu dapprima osservato da Guyton de Morveau, confermato poi da Chevreul (1) e da Dumas (2) e posteriormente anche da Le Blanc (3). Guyton de Morveau stesso, a seconda di quanto dice Chevreul, notò che l'acqua contenente sali disciolti, non agisce più sul piombo e Champonillon (4), confermando tale osservazione, ritenne che bastava che un' acqua contenesse 15 a 20 centigr. per litro, di sali disciolti, e meglio di sali calcari, perchè ricoprendosi il piombo di un sedimento terroso venisse ad impedirsene il passaggio in soluzione; ma quest' osservazione fu contrastata da Marais (5) secondo il quale acqua contenente sali calcari può disciogliere del piombo fino a darne reazione con l'idrogeno solforato. E Carleton-Williams (6) pure trovò che il gesso facilita la corrosione del piombo. Molti altri chimici esperimentarono sull'influenza che i sali disciolti nell' acqua esercitano sulla corrosione del piombo, fra i quali Graham, Hoffmann e Miller nel 1851 e più recentemente Barbaglia e Gucci (7) nel 1887,

(1) Comp. rend. de l'Acad. 77, 1137.
(2) Ivi, 1054.
(3) Ivi, 1060.
(4) Ivi, 1278.
(5) Ivi, 1830.
(6) Jabresb. f. Tech. chem. 1887, 1128.
(7) Proc. verb. della Soc. Toscana 1887 - 89.

ma nessuno si preoccupò della quantità di piombo che rimane in soluzione, limitandosi a riconoscerne la presenza o meno.

Relativamente all'influenza che i gas disciolti nell'acqua esercitano sulla corrosione del piombo abbiamo pure osservazioni di vari autori e tutti concordi. Bobierre [1] trovò che l'attacco del piombo è favorito dalla presenza di aria; ma König [2] avverte che non è all'aria disciolta nell'acqua che devesi attribuire la corrosione del piombo. Reichardt [3] riconobbe che la corrosibne stessa è determinata dall'anidride carbonica, ed Heyer [4] confermò l'osservazione. Infine Müller [5] trovò che alla corrosione del piombo è necessaria la contemporanea presenza dell'ossigeno e dell'anidride carbonica e di essi la proporzione più favorevole sarebbe, sempre secondo Müller, di 2 vol. di anidride carbonica per 1 di ossigeno. Però, mentre Heyer, già citato, ammette che la presenza del carbonato calcare annulli l'azione dell'anidride carbonica la quale di preferenza formerebbe carbonato calcico acido, Fischer [6] invece riconosce nel carbonato calcico acido appunto, la causa determinante tale corrosione.

Termineremo questa rapida esposizione riportando quanto rilevava Fischer stesso [7] nella sua Chimica tecnologica dell'acqua: „ Le esperienze finora (188) eseguite, pel modo stesso con cui fu- „ rono condotte, sono insufficienti a risolvere la questione: se i „ tubi di piombo possono essere adoperati per conduttura di acqua „. E 13 anni dopo König [8] così si esprime: „ Già da tempo è stata „ ricercata la causa dell'azione solvente dell'acqua sui tubi di piom- „ bo, ma solo da poco la questicne è stata posta con sufficiente „ esattezza senza però che sia stata risolta nemmeno in parte „.

Tutti gli autori che abbiamo citati, ed altri tralasciati per brevità, quali Carnelly e Frerr, Schneider ecc., si preoccuparono, principalmente, di riconoscere e determinare la corrosione esercitata

(1) Comp. rend. Ac. des Sciences **77**, 1272.
(2) Chemie d. m. Nahr. Genussmittel II, 1163.
(3) Jahr. chem techn. 1887, 1127.
(4) Ivi 1888, 570.
(5) König, op. cit.
(6) Die chem. Techn. d. Wass. 319.
(7) Ivi.
(8) König, loc. cit.

sul piombo dalle acque in varie condizioni; pochi altri se piombo rimane disciolto nell' acqua, e fra questi Barbaglia e Gucci; ma nessuno, per quanto ci consta, si è proposto di determinare la quantità di piombo che può rimanere disciolta in un' acqua potabile a seconda della qualità e quantità dei materiali che contiene e delle condizioni peculiari di essa, ma indipendentemente dalla corrosione più o meno profonda subìta dal tubo che serve alla sua conduttura. È appunto questo che ci siamo proposti di ricercare, ed è perciò che prima di accingerci a questa ricerca volemmo studiare un metodo che permettesse di riconoscere e determinare con facilità ed esattezza sufficiente, piccolissime quantità di piombo: il qual metodo fu soggetto di una precedente pubblicazione [1].

Come primo contributo allo studio di tale questione, presentiamo qui i resultati ottenuti sperimentando con alcuni dei principali e costanti materiali che si trovano nelle acque potabili e nelle quantità comunemente contenutevi, riservandoci di estendere poi tale studio a tutti i materiali diversi sia da soli, sia mescolati fra loro, e in condizioni svariate.

Per ora, abbiamo studiata l'azione esercitata sul piombo metallico, e per quanto ha riguardo alla quantità di esso che può rimanere disciolta:

1° dall' acqua distillata bollita recentemente ed a lungo e quindi pressochè dis-areata;

2° dall'acqua areata per viva agitazione con aria;

3° dall'acqua continuamente aereata facendovi gorgogliare per tutta la durata dell' esperienza aria semplicemente filtrata attraverso cotone, e nella quantità corrispondente ad 1 litro all'ora;

4° dell'acqua aereata come sopra è stato detto e nella quale facevasi gorgogliare contemporaneamente anidride carbonica (lavata con soluzione satura di bicarbonato sodico) nella proporzione di 400 cent. cub. di questa per 1 litro di aria all'ora, corrispondente al rapporto in volume fra ossigeno e anidride carbonica riconosciuto da Müller come il più favorevole.

E nelle condizioni ora esposte sperimentammo non solo con acqua distillata, ma anche con acqua contenente cloruro sodico (gr. 0,049 per litro, corrispondente a 3 gr. di cloro per 100 litri), e con acqua

[1] Gazz. chim. ital. 1896, voi. I,

contenente solfato sodico (gr. 0,49 per litro, pari a 10 gr. di SO^3 per 100 litri). Disponemmo così quattro serie di esperienze di tre prove ciascuna come può rilevarsi dai quadri che più oltre riportiamo.

Per le nostre esperienze abbiamo adoperato del filo di piombo, (che si fece trafilare appositamente da un pezzo di tubo comune a conduttura di acqua), del diametro di 2 mm. per poterne calcolare la superficie e poichè le condizioni più opportune pel nostro scopo, si erano di avere una grande superficie di piombo ed eguale in ogni assaggio, così da questi fili tagliammo tanti pezzi di un decimetro di lunghezza, che poi avvolgemmo a spirale. Di tali spirali ne prendemmo 45 per ogni prova e così avemmo, per ogni caso, una superficie di cent. quad. 285 circa. Ponemmo le 45 spirali entro bocce cilindriche di 20 cent. di altezza e 5 di diametro, versandovi poi 150 cent. cub. di acqua.

Nei quadri che più oltre riportiamo, abbiamo riassunto per brevità, i mutamenti presentati dai liquidi nelle varie prove, dopo il 1° giorno e dopo 5 giorni, che per tanto continuammo l'esperienza, e dai resultati ivi registrati si rileva che in tutte le condizioni realizzate in queste prime serie di esperienze il piombo è sempre più o meno corroso dall'acqua. Sarebbe stato, certo, importante lo studio della composizione dei vari depositi formatisi, ma la piccolissima quantità di molti di essi non ce lo ha consentito. Del resto, come abbiamo già avvertito, scopo precipuo del presente lavoro è stato di determinare le quantità di piombo che possono rimanere disciolte nell'acqua, indipendentemente dalla natura e dalla intensità della corrosione subìta dal piombo stesso; però essendo nostro intendimento di studiare la questione sotto tutti i suoi aspetti, continueremo le ricerche in vario senso e su di esse riferiremo non appena ottenuti resultati degni di considerazione.

Dopo 5 giorni da che avemmo disposto le nostre esperienze raccogliemmo i diversi liquidi, che furono lasciati a sè in boccie chiuse fino a completa chiarificazione; dopo la quale, saggiatane la reazione con la carta di tornasole, trovammo che tutti, ad eccezione di quelli della 4ª serie, avevano reazione alcalina più o meno leggera. Poi passammo a determinare la quantità di piombo in essi disciolta, sperimentando sui liquidi quali erano, e sui liquidi stessi

filtrati una sola volta su filtri lavati con acido cloridrico. Ciò facemmo, perchè, come è noto, la semplice filtrazione per carta, può togliere dall'acqua il piombo, almeno in parte, secondo le osservazioni di Selmi e Misaaghi [1], sia perchè, come vuole il Phylipps, il piombo vi è allo stato di semplice sospensione, sia, come ritiene Jorke, perchè le fibre della carta sieno capaci di trattenere anche i sali di piombo disciolti: e questo non per decidere tale questione, che a ciò si richiedono svariate esperienze che fra breve, pure, inizieremo, ma per poter riconoscere almeno quale influenza eserciti la filtrazione sul contenuto in piombo, di un'acqua.

A 50 cent. cub. dei liquidi non filtrati aggiungemmo soluzione di idrogeno solforato, unicamente per poter apprezzare in qual liquido si svelasse piombo con tal reattivo: non avemmo precipitato in nessun caso, tranne che nella prova N. 4 (acqua aereata da sola) e debolissimo; colorazione bruna avemmo nella 1ª, 6ª, 7ª leggero annerimento nella 5ª, 10ª, 11ª, prova.

Nei liquidi filtrati, sempre operando su 50 cent. cub., non avemmo precipitato, solo colorazione appena apprezzabile nella 4ª, 6ª, 1ª e 10ª.

Applicando allora a tutti questi liquidi il nostro metodo già ricordato, aggiungemmo a ciascuno di essi un quarto di grammo di cloruro mercurico, saturando poi con idrogeno solforato; poi aggiungemmo ancora 1 gr. di cloruro ammonico, lasciammo a sè fino a completa precipitazione dei solfuri, poi filtrammo. Il precipitato seccato alla stufa fu calcinato; il residuo bagnato con acido solforico fu scaldato in muffola, poi a fuoco diretto fino a peso costante, pesando da ultimo il solfato di piombo rimasto.

Nei quadri riassuntivi che seguono sono registrati anche i resultati di queste determinazioni, espressi in grammi di piombo metallico riferendosi a 100 litri di acqua.

[1] Il Nuovo Cimento, anno 1°, tomo 2°, pag. 131.

I. Acqua disaereata			II. Acqua aereata		
1 sola	2 con cloruri	3 con solfati	4 sola	5 con cloruri	6 con solfati
Dopo un giorno.					
liquido limpido	liquido limpido	liquido torbiccio	liquido opalino	liquido limpido	liquido torlo
piombo inalterato	piombo inalterato	il piombo si è fatto grigio	il piombo si è fatto grigio	piombo inalterato	il piombo si è fatto grigio
nessun deposito	nessun deposito	deposito piccolissimo	deposito cristallino	nessun deposito	deposito polveroso
Dopo 5 giorni.					
liquido opalino	liquido torbiccio	liquido limpido	liquido torbiccio	liquido torbiccio	liquido opalino
piccole incrostazioni splendenti	piombo inalterato	il piombo si è fatto grioio	piombo quasi inalterato	piccole incrostazioni opache	piombo coper- to da patina bianca
deposito leggerissimo bianco	deposito leggerissimo bianco	deposito bianco polveroso	deposito bianco leggero	deposito bianco leggero	deposito bianco leggero
Quantità in grammi di piombo metallico per 100 litri di acqua.					
Liquidi non filtrati.					
8,19	1,36	3,41	12,98	2,73	6,83
Liquidi filtrati.					
3	0,68	2,05	4,09	1,50	3,41

III. Acqua continuamente aereata			IV. Acqua continuamente aereata e con anidride carbonica		
7 sola	8 con cloruri	9 con solfati	10 sola	11 con cloruri	12 con solfati
Dopo un giorno.					
liquido torbo	liquido limpido	liquido torbo	liquido molto torbo	liquido limpido	liquido torbo
il piombo si è fatto grigio	piombo inalterato	il piombo si è fatto grigio	il piombo è biancastro	piombo inalterato	il piombo si è fatto grigio
deposito leggero fioccoso	nessun deposito	deposito leggero fioccoso	deposito abbondante fioccoso	nessun deposito	deposito leggero fioccoso
Dopo 5 giorni.					
liquido torbo	liquido torbo	liquido torbo	liquido limpido	liquido limpido	liquido limpido
sul piombo deposito bianco	sul piombo deposito bianco	sul piombo deposito cristallino	il piombo è grigio	il piombo è grigio	il piombo è giallastro
deposito bianco leggerissimo cristallino	deposito bianco leggerissimo	deposito bianco abbondante cristallino	deposito giallo pesante polveroso	deposito giallo pesante polveroso	deposito giallo pesante polveroso
Quantità in grammi di piombo metallico per 100 litri di acqua.					
Liquidi non filtrati.					
8,19	0,68	2,05	4.09	4,09	1,84
Liquidi filtrati.					
2,07	0,67	1,64	2,32	1,36	1,77

Dai numeri consegnati nei quadri, vediamo subito come la quantità di piombo che rimane disciolta, vari notevolmente nelle varie condizioni, talchè da un massimo di gr. 12,98 per 100 litri, si discende ad un minimo di gr. 0,68 : possiamo inoltre trarne le considerazioni seguenti :

L' osservazione fatta da Guyton de Morveau, e confermata da Chevreul e Dumas, e da altri, sull'azione solvente che l'acqua distillata esercita sul piombo metallico, trova qui nuova conferma, e così quella di Bobierre, conformemente alla quale troviamo la massima quantità di piombo nell'acqua aereata. L'ossigeno, dunque, influisce notevolmente sull' attacco del piombo e, contrariamente all' opinione di König, non andarono del tutto errati coloro che vollero attribuire il fenomeno all'azione dell'aria disciolta nell'acqua, solo chè non è dessa la causa determinante la corrosione, ma non fa che accrescerla e in proporzione notevole. Il fatto che acqua continuamente aereata, invece, discioglie il piombo in proporzione minore, potremmo attribuirlo all'ossigeno che continuamente affluisce determinando, forse, la formazione di un idrato-ossido più complesso e perciò meno solubile; ma la particolarità, rivelataci dal quadro stesso, cioè che l'anidride carbonica diminuisce notevolmente la quantità del piombo che può rimanere in soluzione, ci sembra offrire spiegazione più soddisfacente, quando si attribuisca tal fatto all'azione dell'anidride carbonica stessa, per la quale la corrosione del piombo potrà esercitarsi a dare un carbonato basico meno solubile dell'idrato-ossido; carbonato il quale costituirebbe il leggero deposito ritrovato in quest'esperienza.

Dipendentemente da questa considerazione, possiamo spiegare come nell'esperienza 10ª della serie 4ª (acqua continuamente aereata e con anidride carbonica) la quantità di piombo disciolta sia ridotta ad $^1/_3$ soltanto di quella nell'acqua completamente aereata. In quest'esperienza 10ª però, il piombo è fortemente corroso, conformemente all'osservazione di Reichardt e Müller.

La presenza di solfati fa diminuire notevolmente la proporzione del piombo che rimane disciolta ed è importante il considerare come la quantità di esso che si ritrova nell' acqua dis-aereata e contenente solfati, corrisponda quasi esattamente al grado di solubilità del solfato piombico : infatti i gr. 3,41 di piombo metallico, corrispondono a gr. 4,99 di solfato che così si trova disciolto in 100

litri, ossia 1 : 20400, mentre la solubilità del solfato è, secondo Fresenius, di 1 : 22800. Nell' acqua, pure contenente solfati, ma precedentemente aereata troviamo una quantità di piombo molto maggiore, conviene, dunque, ritenere che oltre al solfato vi si contenga ancora dell'idrato o idrato-ossido disciolto, e la particolarità che in questo stesso liquido filtrato si trova nuovamente la quantità di piombo corrispondente alla solubilità del solfato, conferma la fatta supposizione e dimostra che durante la filtrazione è stato trattenuto dal filtro il solo idrato (o idrato-ossido) di piombo.

Invece nell'acqua continuamente aereata la quantità di piombo disciolta è minore di quella che corrisponde alla solubilità del solfato; ciò significa che in queste condizioni, la formazione del solfato piombico non è completa, oppure che parte del solfato e il carbonato, che necessariamente si forma per azione dell'anidride carbonica dell'aria, possono concorrere alla formazione anche di un carbonato-solfato meno solubile del solfato stesso, carbonato-solfato forse analogo colla susannite ($3PbCO^3 + PbSO^4$) (16), la cui formazione dovrà essere completa in presenza di forte eccesso di anidride carbonica : ed infatti in queste condizioni la quantità di piombo che rimane in soluzione si trova ancora più piccola, come risulta dall'esperienza 12ª, serie 4ª.

La presenza di cloruri influisce ancor più notevolmente sulla quantità di piombo che può rimanere disciolta, rendendola sempre minore. Nell'acqua continuamente aereata e con anidride carbonica, si ha la massima quantità di piombo, ma poichè questa è identica a quella che si trova nell' acqua sola, nella stessa serie di esperienze, convien riconoscere che la proporzione del piombo passato in soluzione dovrà dipendere dall'anidride carbonica soltanto, senza che la presenza dei cloruri vi influisca in nessun modo. Non è più così nelle altre serie di esperienze, e poichè per queste si ha la massima quantità nell'acqua precedentemente aereata, e tal quantità non corrisponde in nessun modo alla solubilità del cloruro, bisogna ammettere la presenza di un cloruro-ossido, o di un cloruro-idrato leggermente solubile, formatosi mercè l' ossigeno precedentemente disciolto nell'acqua: infatti nell'acqua dis-aereata ne troviamo una quantità minore, corrispondente forse alla solubilità di un ossi-cloruro formatosi per azione d'idrato piombico sul cloruro sodico, mentre là ove affluisce continuamente ossigeno (esp. 8ª)

il composto che si formerà sarà ancora più basico e quindi ancor meno solubile, talchè nell'acqua continuamente aereata non si ha più che una traccia di piombo in soluzione.

Per la presenza di solfati e cloruri si trova, dunque, notevolmente diminuita la quantità di piombo che rimane in soluzione, tanto che coi comuni reattivi può non aversene nessun indizio, o solo di traccio leggere, come osservò Wetzlar [1]; ma per quanto ha riguardo alla corrosione del piombo essa è molto favorita dalla presenza dei solfati e, sebbene in grado minore anche dai cloruri.

Per quanto poi ha riguardo alla filtrazione, conviene riconoscere che essa influisce notevolmente diminuendo la quantità del piombo che rimane in soluzione; essa però, nelle condizioni da noi realizzate (filtrazione su carta lavata con acido cloridrico e per una sola volta) non giunge a sceverarne l'acqua; anzi, il fatto che nella esperienza 8ª si è trovata la stessa quantità di piombo, prima e dopo la filtrazione ci condurrebbe a ritenere che quando è presente piombo in piccolissima proporzione, esso non è trattenuto dal filtro. La diminuzione massima per la filtrazione si ha per i liquidi nei quali, data l'assenza di generi salini, dobbiamo necessariamente ammettere che il piombo vi si trovi allo stato d'idrato o d'idrato-ossido, il quale con facilità è trattenuto dal filtro, forse perchè nel liquido non si trova allo stato di soluzione propriamente detta. La diminuzione, sebbene leggera, pure persiste tuttora anche nei liquidi in cui possiamo ammettere disciolto o il cloruro o il solfato; ma non sapremmo decidere se tal fatto derivi da che, come vuole Jorke, le fibre del filtro ritengano anche i sali di piombo disciolti, o non piuttosto da fenomeni di altro ordine: inquantochè le quantità di sali di piombo disciolti si trovano in seno ad una quantità così grande di acqua che essi, necessariamente devono essere per idrolisi dissociati, almeno in parte, in acido libero e idrato piombico il quale potrà esser trattenuto dal filtro. Certo che dalle prove fatte non si può trarre conclusioni relativamente all'influenza che la filtrazione per carta esercita sulla quantità di piombo ohe può rimanere in soluzione: filtrazioni successive sulla stessa carta o

(1) Gmelin-Kraut **III**, 212.

su carta diversa; su carta varia pei materiali in essa contenuti, potranno variare i resultati ora ottenuti, e questo ancora ci proponiamo di studiare.

Da queste prime esperienze possiamo concludere che la quantità di piombo che può rimanere disciolta in un'acqua, non è sempre proporzionale alla intensità della corrosione subìta dal piombo stesso, anzi nei casi in cui la corrosione è massima, come quando interviene l'anidride carbonica, si ha la minima quantità di piombo disciolta. Inoltre risulta pure che i solfati e i cloruri se da un lato agevolano la corrosione del piombo, dall'altro diminuiscono la solubilità dei prodotti di questa alterazione. Di altri materiali importanti che pur trovansi nelle acque potabili, quali sali calcari e magnesiaci, sia da soli, sia in presenza di solfati e cloruri alcalini, per quanto possano influire sulla quantità di piombo che rimane in soluzione, ci occuperemo tosto riferendo in proposito non appena terminate le esperienze iniziate in proposito.

Abbiamo pubblicato questo primo studio, sebbene incompleto, solamente per prendere data.

Pisa. Laboratoio di Chimica generale della R. Università.

Sulle soluzioni solide del fenolo in benzolo;

nota di FELICE GARELLI.

(Giunta il 4 aprile 1896).

In una memoria pubblicata nel 1893 (1) io ho fatto rilevare, che il comportamento crioscopico del fenolo sciolto in benzolo era diverso da quello proprio agli altri fenoli in genere; e già allora ho enunciato l'ipotesi, che tale anomalia caratteristica risultasse dalla concomitanza di due cause diverse.

L'una di queste, e la principale secondo me, doveva risiedere nella formazione di soluzione solida fra il fenolo ed il benzolo, indotta dalla somiglianza di costituzione delle due sostanze. L'altra

(1) Gazz. chim. ital. 1893, Vol, II, pag. 476.

era rappresentata dalla ben nota tendenza, comune ai corpi idrossilati in genere, a formare molecole complesse non interamente dissociate dal solvente, specie quando questo è un idrocarburo.

Io fondavo allora questa supposizione e sull'analogia di comportamento crioscopico coi due naftoli sciolti in naftalina, e sulla notevole differenza di comportamento del fenolo in benzolo a seconda che impiegavo il metodo crioscopico o quello ebulliometrico.

Nello stesso anno Auwers ([1]), benchè non anco a conoscenza della mia pubblicazione e senza fare dal canto suo alcuna ipotesi, avvertiva egli pure, che il fenolo sciolto in benzolo si comportava diversamente dagli altri composti aventi la medesima funzione chimica.

Recentemente ([2]) ho avuto occasione di ritornare su tale questione poichè credetti di aver trovato nuovi fatti in appoggio della mia ipotesi: dacchè anche il comportamento crioscopico degli acidi ossibenzoici nel benzoico, dei biossibenzoli nel fenolo, corpi tutti differenti dal solvente per un solo idrossile, fu da me attribuito parimenti alla formazione di soluzione solida. Ciò anzi ho potuto dimostrare pel caso dell'acido salicilico sciolto nel benzoico.

Allo stesso ordine di anomalie mi sembrò si dovesse ascrivere quella interessantissima e caratteristica scoperta da Paternò per l'ossidifenilmetano sciolto nel difenilmetano. Però, mentre per il comportamento dei naftoli ([3]) in naftalina e degli acidi ossibenzoici in benzoico ([4]) ci sono delle esperienze dirette che ben dimostrano come in tal caso l'anomalia crioscopica sia dovuta alla formazione di soluzioni solide, pel caso importante e fondamentale dol fenolo in benzolo una tale prova non era stata ancor data. Perciò mi parve necessario colmare questa lacuna e ciò mi propongo di fare nella presente nota.

Per provare che il fenolo cristallizza in parte con il solvente quando se ne fa congelare la soluzione benzolica, io ho seguito il metodo ideato da A. van Bijlert del quale già ripetei la descrizione nella mia ultima nota. Si tratta cioè di analizzare la massa cristallina che si separa, facendo congelare parzialmente una so-

([1]) Zeitschrift für phys. Chemie, 1898, Voi. XII, pag. 709.

([2]) Gazz. chim., 1895, Voi. II, pag. 179.

([3]) Zeitschrift für phys. Chemie, Vol. VIII, pag. 343.

([4]) Gazz. chim. 1896, Vol. I, pag. 61.

luzione benzolica di fenolo contenente altresi una terza sostanza normale. Ora il fenolo si può determinare molto esattamente, quando sia separato dal benzolo, per via volumetrica trasformandolo in tribromofenolo.

Rispetto al modo più conveniente di preparare i liquidi titolati e di eseguire il saggio ho seguito le istruzioni contenute in un lavoro di Küster ([1]). Posso confermare anch'io che con tale metodo la determinazione quantitativa del fenolo viene eseguita con una esattezza che nulla lascia a desiderare.

Come sostanza normale ho scelto il *benzile*. Per effettuarne nettamente la separazione dal fenolo e dal benzolo, cui occorreva un corpo di natura indifferente, che fosse insolubile nell'acqua, che non venisse alterato dalle soluzioni alcaline neppure con lieve riscaldamento ed infine che si potesse determinare con facilità ed esattezza soddisfacente. Il benzile risponde abbastanza bene a tutte queste condizioni.

Prima naturalmente mi sono assicurato, con alcune determinazioni crioscopiche, che il benzile, sciolto in benzolo, dà peso molecolare normale, e che il fenolo, in presenza di benzile, dà all'incirca il medesimo abbassamento del punto di congelamento del solvente, chè produce da solo.

Solvente : *benzolo.*

Corpo sciolto : *benzile*, $C_{14}H_{10}O_2 = 210$.

Concentrazione	Abbassamento del p. di congelameoto	Peso molecolare	
1,2201	0°,29	206	
2,157	0°,515	205	
Fenolo aggiunto alla precedente soluzione.			
2,371	0°,64	181	169 ([2])

Rispetto al modo di eseguire la determinazione ho operato così.

([1]) Berichte XVII, pag. 828.

([2]) Peso molecolare fornito dal fenolo in soluzione puramente benzolica alla concentrazione del 2,4465, secondo le esperienze di Paternò (Gazz. chim., 1889, Voi. XIX, pag. 649).

Dopo aver separato, con l'apparecchio solito, una certa quantità di cristalli da una soluzione benzolica di fenolo e benzile fatta in proporzioni note, facevo fondere col calore della mano la massa cristallina, raccogliendo il liquido in bottiglina a tappo smerigliato, tarata in precedenza e della capacità di 8 a 10 grammi. Ripesata la bottiglia, introducevo in essa due o tre centimetri cubici di soluzione concentrata di potassa caustica, chiudevo la bottiglina ed agitavo con forza. Trasportavo poi il liquido in una cassula di vetro, lavando ripetutamente e con cura la bottiglina prima con etere e poi con acqua. Scaldavo per qualche tempo la cassula a bagno maria, senza portare all'ebollizione l'acqua di esso, a fine di scacciare l'etere e il benzolo. Quando giudicavo completa questa eliminazione, per la quale non si richiede più di mezz'ora di blando riscaldamento, filtravo il benzile separatosi, raccogliendolo su filtro precedentemente seccato nel vuoto su acido solforico, e tarato entro pesafiltro. Dopo aver raccolto tutto il benzile, lavavo accuratamente fino a che il filtrato non desse più la minima reazione alcalina, trasportavo il filtro entro il pesafiltri, lo seccavo nel vuoto su acido solforico e paraffina, fino a peso costante. Così trovavo la quantità di benzile, mentre nel filtrato, raccolto in bottiglia a tappo smerigliato, determinavo il fenolo, aggiungendo un eccesso della soluzione titolata di bromo, acidificando ed operando in tutto come è descritto nella citata memoria di Küster. Quasi sempre portavo il filtrato ad un volume noto, poi ne prendevo la metà per eseguire successivamente due determinazioni di fenolo.

Esperienze preliminari eseguite prima sopra quantità note di fenolo, poi sopra mescolanze di fenolo, benzile e benzolo, mi hanno dato fra gli altri, i seguenti risultati che comprovano la bontà del metodo di analisi testè descritto :

I.	Fenolo pres. gr.	0,05370	—fenolo trov. gr.	0,05334	pari a	99,3 %
II.	Benzile „ „	0,0943	—benzile „ „	0,0935	„ „	99,2 „
	Fenolo „ „	0,0643	—fenolo „ „	0,06425	„ „	99,9 „
III.	Benzile „ „	0,0840	—benzile „ „	0,0826	„ „	98,3 „
	Fenolo „ „	0,0537	—fenolo „ „	0,05294	„ „	98,4 „

Ed ora ecco i risultati delle prime sei esperienze ch'io ho eseguite sopra soluzioni di diversa concentrazione.

I. *Esperienza.*

Composizione della miscela:

Benzolo	gr.	52,110	pari a	94,06	per cento
Fenolo	„	1,647	„ „	2,97	„
Benzile	„	1,617	„ „	2,97	„
	gr.	55,404		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 6,778.
In essa si trovò:

Fenolo	gr.	0,10655
Benzile	„	0,0600
Fenolo della soluzione solida	gr.	0,0485

Su 100 parti di massa cristallina havvi dunque 0,6860 di fenolo in soluzione solida. Cioè su 100 parti di esso, contenute nella miscela, se ne depongono, col solvente solido, parti **23,10.**

II. *Esperienza.*

Composizione della miscela:

Benzolo	gr.	30,167	pari a	90,50	per cento
Fenolo	„	1,583	„ „	4,75	„
Benzile	„	1,583	„ „	4,75	„
	gr.	33,333		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 3,1570.

In essa si trovò:

Fenolo	gr.	0,07490
Benzile	„	0,0440
Fenolo della soluzione solida	gr.	0,0309
„ „ „ „ in 100 di massa crist.	„	0,9787

Cioè su 100 parti di fono contenute nella miscela, se ne depongono **20,00** col solvente solido.

III. *Esperienza.*

Composizione della miscela :

Benzolo	gr.	31,45	pari a	87,66	per cento
Fenolo	"	2,318	" "	6,46	"
Benzile	"	2,113	" "	5,88	"
	gr.	35,881		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 3,256.
In essa si trovò :

Fenolo . . . . gr. 0,09244
Benzile . . . . " 0,0490

A 0,0490 gr. di benzile corrispondono gr. 0,0539 di fenolo dell'acqua madre trattenuta dai cristalli. Il fenolo della soluzione solida rimane quindi uguale a 0,3854 , cioè a 1,1836 su 100 parti di massa cristallina.

Sopra 100 parti di fenolo se ne separarono, in questa esperienza, **18,32** parti col benzolo solido.

IV. *Esperienza.*

Composizione della miscela :

Benzolo	gr.	29,700	pari a	84,74	per cento
Fenolo	"	2,676	" "	7,63	"
Benzile	"	2,676	" "	7,63	"
	gr.	35,052		100,00	

Peso della massa cristallina separata gr. 3,3180.

Io essa si trovò:

Fenolo	gr. 0,13329
Benzile.	„ 0,0990
Fenolo della soluzione solida	„ 0,04429
„ „ „ „ su 100 di massa crist.	„ 1,3313

Adunque in questa esperienza su 100 parti di fenolo contenute nella miscela se ne separarono **17,44** col solvente.

V. *Esperienza.*

Composizione della miscela:

Benzolo	gr. 30,23	pari a	80,78 per cento
Fenolo	„ 3,599	„ „	9,61 „
Benzile	„ 3,599	„ „	9,61 „
	gr. 37,428		100,00

Peso della massa cristallina separata gr. 1,2949.
In essa si trovò:

Fenolo	gr. 0,11603
Benzile.	„ 0,0832
Fenolo della soluzione solida	„ 0,0328
„ „ „ „ su 100 di massa crist.	„ 1,2949

Su 100 parti di fenolo della miscela, se ne separarono col solvente solido parti **13,47.**

VI. *Esperienza.*

Composizione della miscela:

Benzolo	gr. 31,41	pari a	80,20 per cento
Fenolo	„ 3,877	„ „	9,90 „
Benzile	„ 3,877	„ „	9,90 „
	gr. 39,164		100,00

Peso della massa cristallina separata gr. 2,7770.

In essa si trovò:

Fenolo	gr. 0,15178
Benzile.	„ 0,1200
Fenolo della soluzione solida	„ 0,03178
„ „ „ „ in 100 di massa crist.	„ 1,29

Su 100 parti di fenolo della miscela se ne separarono **13,03.**

Da tutte le esperienze risulta provato, nel modo più evidente, che il fenolo cristallizza in parte con il solvente quando se ne fa congelare la soluzione benzolica. Anzi, se si considera la speciale esattezza e facilità con la quale il fenolo ed il benzile si prestano ad essere determinati quantitativamente si può asserire, che la prova di quanto volevo dimostrare, risulta anche più sicura che non negli altri casi fin ora esaminati da me e da altri. In quasi tutte le esperienze io ho impiegato soluzioni contenenti la stessa quantità di fenolo e di benzile, e ciò per far risaltare subito, senza bisogno di calcoli, che nella massa cristallina separata trovasi sempre una quantità di fenolo superiore a quella di benzile: lo che prova indiscutibilmente che il primo si scioglie nel benzolo solido.

La differenza fra la quantità di benzile e quella di fenolo è sempre molto rilevante e tale che non si può assolutamente attribuire ad errori di determinazione o a perdite accidentali dell'una o dell'altra sostanza.

Nel rappresentare i risultati io ho adottato lo stesso metodo seguito per le soluzioni benzoiche di acido salicilico. Siccome io ho sempre separato una quantità di cristalli piccola rispetto al totale della miscela, e sempre in proporzione di questa, così non feci altro che sottrarre dalla quantità totale di fenolo quella di benzile, ritenendo la differenza uguale al fenolo in soluzione solida. Non tengo conto cioè del piccolo aumento in benzile che subisce l'acqua madre per effetto della separazione della piccola quantità di puro solvente.

Ciò ho fatto osservare altra volta. Volendo essere più esatti si

può tener conto anche di questa circostanza adottando il modo di calcolo seguito da Beckmann [1] per le soluzioni di jodio in benzolo. Con tale metodo si arriva a risultati numericamente diversi anche perchè le concentrazioni sono riferite a 100 parti di solvente e non a 100 parti di miscela, come ho fatto io.

Sia però che si eseguisca il calcolo in un modo o nell' altro si rileva un fatto molto interessante : ed è che la quantità di fenolo che si separa nella soluzione solida non rimane costante, ma diminuisce regolarmente col crescere della concentrazione. Come si vede tale diminuzione è ben manifesta ed è graduale, e per accertarmene meglio ho ripetuto la quinta esperienza giungendo, come si vede dalla sesta, all'identico risultato.

Il seguente quadro riassuntivo serve a porre meglio in evidenza tale fatto :

	Benzile e fenolo contenuti in 100 di miscela	Fenolo della soluzi. solida contenuto in 100 di cristalli	Parti di fenolo che si separano su 100	Temperatura approssimativa di congelamento della miscela
I.	Fenolo . . . . 2,97 Benzile 2,97	0,6886	23,10	4°,57
II.	Fenolo . . . . 4,75 Benzile 4,75	0,9787	20,60	3°,28
III.	Fenolo . . . . 6,46 Benzile 5,88	1,1836	18,32	2°,33
IV.	Fenolo . . . . 7,63 Benzile 7,63	1,3313	17,44	1°,32
V.	Fenolo . . . . 9.61 Benzile 9,61	1,2949	13,47	—0°,18
VI.	Fenolo . . . . 9,90 Benzile 9,90	1,2900	13,00	—0°,41

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, XVII, pag. 123.

Adunque, il rapporto tra la concentrazione della soluzione solida e quella della soluzione liquida di fenolo in benzolo non è costante ed invariabile con le diverse concentrazioni delle miscele fatte congelare, ma dipende invece da queste. Facendo il calcolo secondo Beckmann per determinare questo rapporto, si ha per la I. esperienza un rapporto uguale a 0,31; per la sesta tale rapporto non è più che del 0,16. Laddove nelle tre esperienze a differente concentrazione (però non molto diversa) eseguite da Beckmann su soluzioni di jodio in benzolo il rapporto rimane presso a poco costante e uguale in media a 0,357. Per altri casi invece studiati da Küster [1] (equilibrio di un sistema di acqua, etere e caucciù, di naftalina, acqua e β-naftolo ecc....) non si trovò un rapporto costante, ma un rapporto crescente rapidamente col crescere delle concentrazioni.

Nel caso da me studiato adunque tale rapporto non è costante. Ciò indicherebbe secondo van't Hoff [2] che il fenolo non possiede lo stesso peso molecolare nella soluzione liquida come in quella solida: lo che potrebbe anche essere attesa la tendenza che ha il fenolo a formare molecole doppie già nel solvente liquido. Ma se ciò fosse il rapporto tra la concentrazione della soluzione solida e quello della soluzione liquida, dovrebbe crescere con l' aumentare della concentrazione di quest' ultima, come avviene appunto nei mentovati casi studiati da Küster.

Sembrami invece, che per le soluzioni benzoliche di fenolo si debba porre mente ad un'altra circostanza. In tutte le esperienze da me eseguite la temperatura alla quale avviene il congelamento della soluzione e quindi la ripartizione del fenolo tra il solvente solido e quello liquido non è la stessa, ma va diminuendo dalla soluzione meno concentrata a quella che lo è di più. Ora si sa, che il coefficiente di ripartizione di una sostanza fra due solventi deve essere costante ed indipendente dalle concentrazioni, quando la sostanza nelle due soluzioni ha la stessa grandezza molecolare [3]; ma ciò è vero ad una data temperatura. Che la temperatura possa in certi casi influire notevolmente sul coefficiente di ripartizione

(1) Zeitschrift XIII, 452, id. XVI, 156 e XVII, 357.
(2) " V , 388.
(3) " VIII, pag. 110.

è provato anche sperimentalmente dalle citate esperienze di Küster sull'acqua, l'etere e il caucciù.

Io credo quindi che dalle soluzioni più concentrate si deponga col benzolo solido sempre meno fenolo, precisamente pel fatto, che tali soluzioni congelano a temperatura più bassa. Devesi notare, che la differenza di temperatura non è tanto piccola dall' una all'altra esperienza, come si vede dal precedente quadro nel quale ho dato pure le temperature approsimative di congelamento delle miscele calcolate in base alla conoscenza dei coefficienti di abbassamento.

Nell'intendimento di provare la mia asserzione ho fatto ancora una esperienza. Ho sottoposto alla separazione dei cristalli una soluzione contenente il 3 per cento circa di fenolo, come quella della I. esperienza, ma in essa ho aggiunto l' 11 per $^0/_0$ circa di benzile a fine di abbassare la temperatura di congelamento e portarla presso a poco verso i 2^0.

L'analisi dei cristalli mi diede i seguenti risultati :

VII. *Esperienza.*

Composizione della miscela :

Benzolo	gr. 33,87	pari a	85,89	per cento
Fenolo	„ 1,167	„ „	2,96	„
Benzile	„ 4,40	„ „	11,15	„
	39,437		100,00	

Massa cristallina separata gr. 4,765.

In essa trovai :

Fenolo gr. 0,070423
Benzile „ 0,1738

A gr. 0,1738 di benzile corrispondono gr. 0,0461 di fenolo dell'acqua madre. Il fenolo della soluzione è uguale a gr. 0,024323, cioè a 0,5104 per 100 di massa cristallina. Adunque su 100 parti di fenolo in soluzione se ne depongono **17,58.**

Come si vede io ho trovato quanto mi aspettavo: cioè la quan-

tità di fenolo che si depone, invece di essere uguale al 23 per cento, come nel caso della I. esperienza, sta fra le quantità trovate con le esperienze III. e IV., nelle quali avviene il congelamento in condizioni poco diverse di temperature.

Riconosco che una sola di queste esperienze non può bastare come prova della spiegazione ch'io credo di poter dare al fenomeno osservato, e per escludere qualsiasi altra. Anzi sarà necessario in seguito ritornare su tale argomento, e mi riservo di portare il contributo di nuove esperienze.

Fin d'ora però è da prevedersi, che l'influenza della temperatura sul coefficiente di ripartizione di una sostanza fra un solvente solido e quello liquido, non si farà sempre sentire ugualmente ed in modo così evidente in tutti i casi, ma dipenderà dalle sostanze considerate.

I risultati di queste mie esperienze acquistano un certo interesse perchè il fatto che dalle medesime risulta si accorda con un numero abbastanza notevole di osservazioni crioscopiche fatte in questo campo. Di fatto nello studio del congelamento di tali caratteristiche soluzioni anormali ben di rado ho notato quella costanza nell'anomalia, che la teoria di van't Hoff farebbe prevedere, e che si constata per es. nella soluzione benzolica di tiofene ed in poche altre. Assai spesso invece io ho notato, che aumentando la concentrazione diminuisce il peso molecolare talchè questo va avvicinandosi a quello normale, fino ad un certo grado della concentrazione ([1]). Questo comportamento è spiccatissimo e ben manifesto per le soluzioni di *indolo*, di *scatolo*, di *indene*, di *α-naftolo* e del *cumarone* in naftalina, del *tetraidrodifenile* nel difenile e per altre ancora.

Tale fatto con la teoria di van't Hofl non si può spiegare se non ammettendo che dalle soluzioni più concentrate si separi, col solvente solido, minor quantità di sostanza sciolta. Come e perchè

([1]) Pel fenolo sciolto in benzolo tale fatto non si può verificare in modo evidente perchè a determinare il comportamento crioscopico anormale influisce anche la funzione chimica di esso, che tende ad accrescerne per altra ragione il peso molecolare. Tuttavia, secondo accurate determinazioni di Auwers parrebbe che anche pel fenolo, almeno a concentrazione molto bassa, si abbia l'accenno ad un analogo comportamento. Questo autore di fatto ha trovato (Zeitschrift XII, 696) prl fenolo in benzolo alla concentrazione del 0,80 per cento il peso molecolare 145, mentre a 0,51 per cento trovò 143.

ciò potesse avvenire non si comprendeva facilmente; ed il comportamento delle summentovate soluzioni anomale costituiva una difficoltà che, secondo me, la sola teoria di van't Hoff, non riusciva facilmente a sormontare, e su ciò ho richiamato l' attenzione già altra volta ([1]). Laddove se la spiegazione da me data al fenomeno può venir confermata da ulteriori esperienze, tale difficoltà scompare ed il comportamento crioscopico anormale delle citate soluzioni riceve una spigazione piana e soddisfacente.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Marzo 1896.

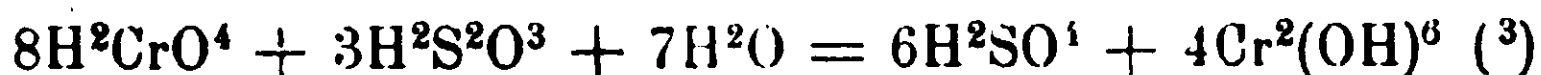
Intorno all' azione dell' acido cromico sull' acido iposolforoso;

di ANTONIO LONGI.

(*Giunta il 10 aprile 1896*).

In un precedente lavoro ([2]) ho dichiarato che il metodo di Diehl per la determinazione volumetrica del piombo non è affatto suscettibile di dare soddisfacenti risultati e ciò per varie ragioni fra cui principalissima la incostanza del modo col quale l' acido cromico agisce sull'acido iposolforoso. In questo lavoro io rendo conto delle esperienze eseguite a scopo di decidere se la reazione potesse o no prestarsi per un procedimento analitico e di indagare qual fosse il suo principale e regolare andamento.

Io non ho trovato che altri, all'infuori di Diehl, si sia occupato di questa reazione, nè Diehl, quantunque asseveri che essa si compie secondo l'equazione

$$8H^2CrO^4 + 3H^2S^2O^3 + 7H^2O = 6H^2SO^4 + 4Cr^2(OH)^6 \quad (^3)$$

pure non ha fornito alcun dato che dimostrò la verità della sua affermazione.

([1]) Gazz. chim., 1894, parte II, pag. 273.

([2]) Longi e Bonavia, " Sulle determinazioni volumetriche del piombo „. Gazz. chim. 1896, Voi. I, pag 327).

([3]) Zeitschf. f. analy. Chem. 1880, XIX, 306.

Per stabilire se l'acido iposolforoso potesse servire alla determinazione dell'acido crómico e per trovare le cause delle anomalie a cui ho accennato nel precitato lavoro, furono fatte le esperienze che qui sotto registro.

Serie I. — Ponendomi press'a poco nelle condizioni prescritte da Diehl, ho voluto provare in prima se, mantenendo costanti la quantità dell'acido solforico ed il volume del liquido contenente l'acido cromico, si mantenesse o no costante, col variare delle quantità dell'acido cromico, il rapporto fra questo e l'acido iposolforoso necessario alla sua riduzione.

A quantità varie di soluzione titolata di $K^2Cr^2O^7$ si aggiunsero 20 cc. di H^2SO^4 diluito (1 vol. H^2SO^4, 2 vol. Aq.) e quindi tanta acqua da portare il volume a 300 cc. Si riscaldò fino all'ebollizione e si titolò con soluzione di $Na^2S^2O^3$.

Per avere un termine di paragone, per ciascuna delle condizioni di questa serie di esperienze e di quelle che seguono, feci precedere alle determinazioni registrate una prova di confronto la qual cosa, come altrove fu avvertito [1], è indispensabile a causa della varia colorazione dei liquidi.

Serie I. N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{100}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{100}$ cc.	cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^2$ richiesti da 2 mol. di H^2CrO^4
1	15	3,75	0,250	1,50
2	»	3,80	0,253	1,52
3	»	3,75	0,250	1,50
4	37,5	11,25	0,300	1,80
5	»	11,45	0,305	1,83
6	»	11,30	0,304	1,82
	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.		
7	7,5	12,42	0,331	1,99
8	»	12,50	0,333	2,00

(1) Loco citato.

Seria I. N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.	cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richiesti da 2 mol. di H^2CrO^4
9	7,5	12,30	0,328	1,97
10	15	26,20	0,349	2,09
11	"	26,00	0,346	2,08
12	"	26,25	0,350	2,10
13	30	53,00	0,353	2,12
14	"	53,20	0,355	2,13
15	"	52,70	0,351	2,11
16	45	76,60	0,340	2,04
17	"	77,00	0,342	2,05
18	"	77,30	0,344	2,08

Da ciò risulta che il rapporto fra le quantità di acido cromico ed acido iposolforoso va sensibilmente variando col variare delle quantità di acido cromico da ridurre, che i valori ottenuti furono sempre ben distanti da quelli che richiederebbe l'equazione di Diehl. In queste prove l'acido cromico passò costantemente a sale cromico verde e durante la reazione fu sempre avvertita una produzione di solfuro idrico.

Dopo questa prima serie di esperienze ne furono eseguite altre tre per studiare se la specie dell'acido aggiunto alla soluzione di $K^2Cr^2O^7$ e la sua quantità avessero pure influenza sul rapporto fra i corpi reagenti. Gli acidi impiegati furono il solforico, il cloridrico e l'acetico a titoli equivalenti e cioè:

H^2SO^4	al 20 %
HCl	al 15 "
$OH.C^2H^3O$	al 25 "

e furono aggiunti in quantità da 5 a 175 volte la quantità necessaria a porre in libertà l'acido cromico del bicromato.

Serie II. — 15 cc. di $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{10}$ + quantità varie di H^2SO^4 + tant' acqua da portare a 300 cc. sono riscaldati all' ebollizione e titolati con $Na^2S^2O^3$.

Per ciascuna condizione nelle due prime prove l'NaS^2O^3 fu versato con lentezza ordinaria, nella terza si versò prontamente la quantità di $Na^2S^2O^3$ riconosciuta necessaria nelle prove precedenti e quindi si continuò ad aggiungere $Na^2S^2O^3$ a poco a poco fino a reazione compiuta.

Serie II. N.	H^2SO^4 al 20 % cc.	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{50}$ cc.
1	2,5	40,10
2	"	40,00
3	"	41,45
4	7,5	37,00
5	"	36,75
6	"	39,23
7	12,5	34,40
8	"	34,00
9	"	35,60
10	17,5	32,00
11	"	31,75
12	"	33,60
13	25,0	30,35
14	"	30,42
15	"	33,60
16	37,5	28,00
17	"	28,20
18	"	29,38
19	50,0	24,50

Serie II. N.	H^2SO^4 al 20 % cc.	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{10}$ cc.
20	50.0	24,40
21	"	28,45
22	62,5	24,20
23	"	24,00
24	"	27,75
25	75,0	23,00
26	"	22,90
27	"	27.90
28	87,5	23,72
29	"	23,44
30	"	27,36

In questa serie fu costante la produzione di idrogeno solforato. In tutte le prove l'acido cromico passò a sale cromico verde.

Serie III. — Identica alla precedente, fu solo sostituito l' HCl all'H^2SO^4.

Serie III. N.	HCl al 15 % cc.	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{50}$ cc.
1	2,5	34,00
2	"	33,80
3	"	40,20
4	25,0	34,00
5	"	34,40
6	"	37,40
7	50,0	34,10

Serie III. N.	HCl al 15 % cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.
8	50,0	33,70
9	"	38,15
10	87,5	34,35
11	"	34,00
12	"	40,20

Si è pure avuta costante produzione di idrogeno solforato. I liquidi sono verdi, però quelli dei numeri 1-3 passano col raffreddamento a violetti e precipitano immediatamente per aggiunta di $BaCl^2$. Nei seguenti numeri fu determinata la quantità di acido solforico formatosi.

N. 2—$BaSO^4$ gr. 0,0878 (1)
" 3— " " 0,0865
" 11— " " 0,0885
" 12— " " 0,0898

Serie IV. — Identica alle precedenti; l'acido impiegato fu però l'acetico.

(1) In queste determinazioni, come in quello simili delle serie che seguono fino all'VIII, non fu tenuto conto dei possibili aumenti provenienti da parziale scomposizione degli acidi politioniol (Topi, " Iodometrische Studien ". Zeitschf. f. analy. Chem. 1887, XXVI, 166); ma se per questa ragione i numeri ottenuti non possono rappresentare esattamente le quantità di H^2SO^4 formatosi per azione dell'H^2CrO^4, però, essendo essi stati ottenuti per ciascuna serie in modo identico, permettono di giudicare della maggiore o minore formazione di H^2SO^4 col variare delle condizioni.

Serie IV N.	$HO.C^3H^3O$ al 25 % cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.
1	2,5	75,00
2	»	78,70
3	»	82,29
4	25,0	87,80
5	»	89,00
6	»	44,70
7	50,0	84,90
8	»	84,60
9	»	42,10
10	87,5	25,80
11	»	26,00
12	»	82,50

In tutti i casi si è avuto pure formazione di H^2S. I liquidi dei numeri 1-3 passano col raffreddamento a violetti e precipitano immediatamente col $BaCl^2$. Per le determinazioni dell'acido solforico si ottenne:

N. 2— $BaSO^6$ gr. 0,0940
» 3— » » 0,0970
» 5— » » 0,0952
» 6— » » 0,0945
» 8— » » 0,0934
» 9— » » 0,0925
» 11— » » 0,0923
» 12— » » 0,0917

Dai risultati fino ad ora ottenuti si deduce che l'andamento della reazione fra l'H^2CrO^4 e l'$H^2S^2O^3$ è diverso a seconda della specie e della quantità dell'acido aggiunto ed ancora della maggiore o minore velocità con la quale si aggiunge l'$Na^2S^2O^3$ alla soluzione cromica.

Circa alla influenza della specie dell'acido è però da osservarsi che per l'acido cloridrico non si ottengono differenze molto sensibili, mentre che invece per l'H^2SO^4 e più ancora per l'$HO.C^2H^3O$ la quantità di $Na^2S^2O^3$ necessario va grandemente diminuendo dell'aumentare di quella dell'acido aggiunto.

Verificato dunque come, nelle condizioni di temperatura prescritte da Diehl, l'andamento della reazione fra l'H^2CrO^4 e l'$H^2S^2O^3$ possa essere modificato da tante cause, volli studiare se operando a freddo fosse possibile ottenere un andamento costante.

Serie V. — A quantità varie di soluzione di $K^2Cr^2O^7$ si aggiungono 20 cc. di H^2SO^4 diluito (1 : 2) e tant'acqua da portare a 300 cc. e quindi si titola a freddo con soluzione di $Na^2S^2O^3$.

Serie V N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{100}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{100}$ cc.	cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. di $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste di 2 mol. di H^2CrO^4
1	37,5	20,57	0,548	3,29
2	"	21,00	0,560	3,36
3	"	20,20	0,541	3,25
4	"	21,05	0,561	3,37
5	7,5	40,14	0,535	3,21
6	"	40,18	0,537	3,22
7	"	40,60	0,541	3,24
8	"	40,20	0,536	3,21
	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.		
9	1,5	40,18	0,536	3,21
10	"	89,50	0,526	3,16
11	"	39,70	0,530	3,18
12	22,5	61,24	0,544	3,26
18	"	61,19	0,543	3,26

Serie V N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.	cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. di $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste da 2 mol. di H^2CrO^4
14	22,5	61,00	0,542	3,25
15	30	83,50	0,557	3,34
16	"	82,70	0,551	3,30
17	"	83,00	0,553	3,32
18	37,5	103,50	0,552	3,31
19	"	103,00	0,549	3,30
20	"	103,30	0,551	3,31

In queste prove, come in quelle corrispondenti eseguite alla temperatura dell'ebollizione, si è avuto produzione di H^2S. L'acido cromico passò a sale cromico verde.

Confrontando questi resultati con quelli della serie I si osserva che operando a freddo la reazione assume un andamento quasi costante cioè a dire che, nei limiti delle condizioni provate, la quantità di acido cromico da ridurre non esercita ora una molto sensibile influenza sul rapporto delle quantità dei corpi reagenti. Questo rapporto espresso in media da $\frac{2H^2CrO^4}{3,3H^2S^2O^3}$, è assai diverso da quelli calcolati per le esperienze della serie I.

Serie VI. — Questa serie è corrispondente alla II. Per ciascuna condizione la prima prova fu fatta versando l'iposolfito con lentezza ordinaria; la seconda versando prontamente la quantità accorsa nella prima e quindi continuando ad aggiungere iposolfito fino a compimento della riduzione; la terza come la precedente ma versando però di un tratto la quantità di iposolfito che per quella era occorsa.

Serie VI N.	H^2SO^4 al 20 % cc.	$Na^2S^2O^4 \frac{N}{10}$ cc.
1	2,5	81,9
2	»	115,0
3	»	120,0
4	25	50,5
5	»	72,0
6	»	76,4
7	50	40,1
8	»	60,7
9	»	70,5
10	87,5	40,0
11	»	62,0
12	»	65,0

Si ebbe costante formazione di H^2S. I liquidi dei numeri 1-3 sono violetti, gli altri verdi.

Serie VII. — Le condizioni sono identiche a quelle della III eccetto che fu operato a freddo. Le determinazioni si eseguirono nel modo della serie VI.

Serie VII N.	HCl al 15 % cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.
1	2,5	72,2
2	»	85,0
3	»	99,0
4	25	52.0
5	»	65,0
6	»	70,0
7	50	50,1
8	»	57,5
9	»	65,0
10	87,5	49,8
11	»	60,1
12	»	65,7

Si ebbe produzione di H^2S. I liquidi sono verdi eccettuati quelli dei numeri 1-3 i quali precipitano immediatamente col $BaCl^2$. Per le determinazioni dell'H^2SO^4 si ebbero i seguenti risultati :

N.	1—	$BaSO^4$	gr.	0,0632
„	3 —	„	„	0,0605
„	4—	„	„	0,0656
„	6—	„	„	0,0610
„	7—	„	„	0,0672
„	9—	„	„	0,0634
„	10—	„	„	0,0699
„	12—	„	„	0,0658

Serie VIII. — Corrispondente alla IV.; operato però a freddo.

In soluzione acetica la riduzione dell'acido cromico è tanto lenta che non è possibile eseguire una titolazione; la riduzione si effettua con relativa prontezza solo in presenza di un eccesso di $Na^2S^2O^3$. Non fu quindi possibile che determinare la quantità di H^2SO^4 formatosi.

Tutti i liquidi sono violetti e precipitano immediatamente con $BaCl^2$.

Serie VIII N.	$OH.C^2H^3O$ al 25 % cc.	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{50}$ cc.	$BaSO^4$ gr.
1	2,5	75	0,0805
2	„	100	0,0809
3	25	50	0,0816
4	„	75	0,0808
5	50	50	0,0810
6	„	75	0,0818
7	87,5	50	0,0825
8	„	65	0,0821

In questa serie di esperienze la produzione di H^2S fu notata fino

da una prima aggiunta di $Na^2S^2O^3$ e quando per nessun altro fenomeno non era avvertibile che fosse avvenuta una reazione.

Per i risultati delle ultime tre serie di esperienze si conclude che la specie e la quantità degli acidi aggiunti e la maggiore o minore velocità con la quale si versa l'iposolfito nella soluzione cromica esercitano ancora a freddo una notevole influenza sull'andamento della reazione. Circa poi alle specie degli acidi si nota qui pure che l'acido cloridrico è quello che permette una minore discrepanza nei risultati.

I risultati ottenuti danno dunque ragione delle anomalie da me e Bonavia verificate nello sperimentare il metodo di Diehl per la determinazione volumetrica del piombo, giustificano l'affermazione che esse provenissero da una falsa interpetrazione della reazione fra l'acido cromico e l'acido iposolforoso e provano come essa non possa essere utilizzata per un procedimento analitico.

Evidentemente la reazione fra questi due acidi è molto complessa e varia a seconda delle condizioni nelle quali si effettua e contemporaneamente ad una reazione principale avvengono reazioni secondarie le quali alterano o variano costantemente il rapporto fra i corpi reagenti.

Che la reazione espressa dalla equazione di Diehl non sia la principale lo dimostrano i rapporti da me trovati per la quantità di H^2CrO^4 e $H^2S^2O^3$ reagenti e le quantità di H^2SO^4 formatosi di gran lunga inferiori a quelle che la reazione di Diehl esigerebbe.

A proposito della formazione di H^2SO^4 è da osservarsi che essa varia a seconda delle condizioni (specie dell'acido aggiunto e temperatura), ma che la sua quantità può dirsi costante rimanendo costante la quantità dell'acido cromico da ridurre. Però se si osservano le quantità ottenute nelle varie condizioni delle serie III, IV e VII si rimarca come generalmente tendano a diminuire quando la riduzione di identiche quantità di acido cromico sia stata operata per l'aggiunta di quantità maggiori di $Na^2S^2O^3$. Questo fatto fa pensare che l'H^2SO^4 si formi per una reazione conseguente alla principale, per ossidazione dei prodotti da quest' ultima originati.

Verosimilmente la presenza di un eccesso di $H^2S^2O^3$ impedisce o diminuisce l'effettuazione di reazioni secondarie e perciò, a scopo

di ottenere fra l'H^2CrO^4 e l'$H^2S^2O^3$ un rapporto più vicino a quello secondo il quale preferibilmente reagiscono e per fissare se alla formazione dell'H^2SO^4 influisse la quantità dell'H^2CrO^4, feci questa nuova serie di esperienze parallela alla V.

Serie IX. — A quantità varie di soluzione di $K^2Cr^2O^7$ si aggiunsero 35 cc. di acido cloridrico al 20 % (1), tant'acqua da portare a 300 cc. e quindi si titolò con iposolfito.

Le prime due prove di ciascuna condizione furono eseguite versando l'iposolfito così lentamente come d'ordinario si usa nelle titolazioni; nella terza fu versato di un tratto la quantità di iposolfito occorsa nelle due prime e quindi fu continuato ad aggiungere iposolfito fino a riduzione completa; la quarta fu condotta come la terza versando però di un tratto la quantità di iposolfito che per essa era stata necessaria.

Appena compiuta la reazione i liquidi furono leggermente alcalizzati con ammoniaca, fu separato l'idrato cromico e quindi furono precipitati con $BaCl^2$. I precipitati ottenuti furono lavati con acqua e quindi con soluzione di acido cloridrico fino a che i liquidi di lavaggio non contennero più bario.

Serie IX N.	$K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{100}$ cc.	$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{100}$ cc.	cc. $Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. $K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste da 2 mol. di H^2CrO^4	$BaSO^4$ gr.
1	37,5	25,5	0,680	4,08	0,0003
2	"	24,2	0,645	3,87	—
3	"	28,6	—	—	—
4	"	33,1	0,880	**5,28**	0,0002
5	75	50,0	0,660	3,99	0,0003
6	"	48,8	0,650	3,90	—
7	"	60,0	—	—	—
8	"	66,5	0,886	**5,31**	0,0005

(1) Equivalenti a 20 cc. di H^2SO^4 al 48 %.

Serie IX N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{50}$ cc.	cc. $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste da 2 mol. di H^2CrO^4	$BaSO^4$ gr.
9	15	49,6	0,661	3,96	0,0322
10	»	48,5	0,646	3,87	—
11	»	65,0	—	—	—
12	»	69,0	0,920	**5,52**	0,0205
13	22,5	73,0	0,648	3,88	0,0501
14	»	75,2	0,668	4,00	—
15	»	89,0	—	—	—
16	»	99,5	0,884	**5,30**	0,0310
17	30	96,0	0,640	3,84	0,0695
18	»	93,2	0,621	3,73	—
19	»	116,0	—	—	—
20	»	139,0	0,927	**5,36**	0,0422
21	37,5	118,0	0,630	3,78	0,0983
22	»	116,4	0,620	3,72	—
23	»	155,5	—	—	—
24	»	160,0	0,854	**5,12**	0,0567

I risultati ora ottenuti mostrano come la quantità di H^2SO^4 che si forma è nulla o quasi per soluzioni di H^2CrO^4 così diluite come quelle delle prime otto esperienze e che a partire da una data concentrazione fino a quelle delle esperienze 21-24, la quantità di H^2SO^4 formatosi è relativamente assai sensibile e press'a poco in rapporto con quella dell'H^2CrO^4 da ridurre; provano poi che l'impiego di maggiori quantità di $Na^2S^2O^3$ diminuisce realmente la formazione dell'H^2SO^4. essi mostrano in fine come la reazione prin-

cipale debba compiersi per l'azione di un numero di molecole di $H^2S^2O^3$ non inferiore a 5,56 per 2 molecole di H^2CrO^4.

Il $K^2Cr^2O^7$ e l'$Na^2S^2O^3$ in soluzione acquosa reagiscono fra loro con estrema lentezza, però la reazione avviene istantaneamente appenachè si aggiunga ad essi H^2SO^4, HCl od anche $HO.C^2H^3O$. Era razionale quindi supporre che acidificando una soluzione contenente $K^2Cr^2O^7$ ed un eccesso di $Na^2S^2O^3$ si dovesse compiere esclusivamente la reazione principale o che per lo meno le reazioni secondarie si sarebbero effettuate in misura ancor minore. Così sperimentando e determinando l'eccesso di $Na^2S^2O^3$ impiegato, dovevami condurre ad avvicinarmi sempre più al vero rapporto secondo il quale i due acidi reagiscono.

Serie X. — A determinate quantità di soluzione di $K^2Cr^2O^7$ aggiunsi un eccesso di $Na^2S^2O^3$ e quindi tant'acqua in modo da avere, dopo l'aggiunta dell'acido, il volume di 300 cc.; versai l'acido ed immediatamente determinai l'eccesso di $Na^2S^2O^3$ con soluzione di jodio [1]. I resultati che in questo modo ottenni sono qui sotto registrati.

[1] Acidificando con 10 cc. di HCl al 15 % o H^2SO^4 al 20 % 10-15 cc. di $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ diluiti a 300 cc. e titolando immediatamente con Jo, si ottengono determinazioni perfette e la colorazione finale dell'joduro di amido è decisiva e persistente. Nelle condizioni delle mie esperienze invece, la colorazione va lentamente scomparendo per ricomparire con ulteriure aggiunta di Jo fino a che dopo qualche tempo diviene persistente. Io presi come la prima comparsa della colorazione blea.

Serie X N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	HCl al 20 % cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.	Jo $\frac{N}{50}$ cc.	Jo $\frac{N}{10}$ cc.	cc. $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc. $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste da 2 mol. di H^2CrO^4
1	5,5	5	9,0	9,00	1,80	0,960	5,76
2	"	"	10,0	14,70	2,94	0,941	5,64
3	"	10	9,5	11,90	2,38	0,950	5,70
4	"	"	10,5	18,50	3,50	0,933	5,60
5	"	"	11,5	21,80	4,36	0,952	5,71
6	15	5	18,0	18,00	3,60	0,960	5,76
7	"	"	17,5	15,00	3,00	0,966	5,80
8	"	10	18,0	1[illegible],65	3,73	0,951	5,70
9	"	"	17,5	15,25	3,05	0,963	5,78
10	"	"	16,0	9,20	1,84	0,944	5,66
11	20	5	22,0	13,10	2,62	0,969	5,81
12	"	"	21,0	10,00	2,00	0,950	5,70
13	"	10	21,0	9,20	1,84	0,958	5,75
14	"	"	23,0	19,85	3,97	0,951	5,71
15	"	"	25,0	80,10	6,02	0,949	5,69
16	30	5	32,0	13,50	2,70	0,977	5,86
17	"	"	33,5	22,00	4,40	0,970	5,82
18	"	10	32,0	14,65	2,93	0,969	5,81
19	"	"	33,5	23,60	4,72	0,966	5,79
20	"	"	35,0	33,10	6,62	0,946	5,67
21	35	5	36,0	10,35	2,07	0,969	5,81
22	"	"	39,0	29,85	5,97	0,943	5,66
23	"	10	36,0	12,40	2,48	0,957	5,75
24	"	"	39,0	30,10	6,02	0,942	5,65
25	"	"	40,0	38,50	7,70	0,923	5,54

Serie X N.	$K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$ cc.	H^2SO^4 al 20 % cc.	$Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ cc.	$Jo \frac{N}{50}$ cc.	$Jo \frac{N}{10}$ cc.	cc. $Na^2S^2O^3 \frac{N}{10}$ richiesti da 1 cc $K^2Cr^2O^7 \frac{N}{10}$	Mol. di $H^2S^2O^3$ richieste da 2 mol. di H^2CrO^4
26	30	5	32,0	14,20	2,84	0,972	5,83
27	»	»	34,0	25,30	5,06	0,964	5,78
28	»	10	32,0	15,00	3,00	0,966	5,80
29	»	»	34,0	26,50	5,30	0,957	5,74
30	»	»	36,0	40,10	8,02	0,933	5,60

I risultati ottenuti evidentemente dimostrano che la reazione fra H^2CrO^4 e $H^2S^2O^3$ avviene fra due molecole del primo con 6 del secondo, giacchè se non ottennesi precisamente quest' ultimo numero, ciò dipese sicuramente dall'intervento di una o più reazioni secondarie che è impossibile di impedire completamente ([1]).

Ciò posto, la reazione potrebbe compiersi secondo questa equazione :

$$2H^2CrO^4 + 6H^2S^2O^3 = 3H^2S^4O^6 + Cr^2(OH)^6 + 2H^2O.$$

Per togliere ogni dubbio sulla giustezza di una tale equazione sarebbe stato opportuno poter separare l' acido tetrationico od un suo sale. A questo scopo feci molti tentativi per ottenere il sale baritico dell' acido tetrationico, ma sulle condizioni di forte diluizione non mi fu possibile ottenerne la precipitazione per quanto forti fossero state, le aggiunte di alcool, nè d'altra parte, concentrando i liquidi che lo contenevano, ancora a pressione ridotta ed a temperatura non superiore a 60°, non mi fu possibile impedirne la decomposizione. Nè migliori risultati ottenni tentando di compiere la reazione in soluzioni più concentrate: in queste condizioni

([1]) A questo proposito devo però rimarcare che, facendo agire acido cloridrico sopra soluzioni contenenti $K^2Cr^2O^7$ ed un leggero eccesso di $Na^2S^2O^3$, non si ha produzione di H^2S o questa produzione è appena appena avvertibile ancora che nei liquidi, dopo avvenuta la reazione, non si abbia alcuna precipitazione di solfo.

sia con un eccesso che con un difetto di $Na^2S^2O^3$, sia facendo agire l'H^2SO^4, in varia misura diluito, su $K^2Cr^2O^7$ ed $Na^2S^2O^3$, sia facendo agire su quest'ultime soluzioni solforiche di H^2CrO^4, sia operando alla temperatura ordinaria che con liquidi fortemente raffreddati, ebbi sempre produzione di anidride solforosa e di grandi quantità di acido solforico e non riuscii ad ottenere alcun sale baritico di acido politionico.

Non essendomi dunque stata possibile una dimostrazione diretta, io volli, colla scorta dei lavori di Fordos e Gèlis [1] e di Kessler [2], studiare i prodotti della reazione formatisi in condizioni di diluizione quasi uguale a quella delle esperienze 16-30 della serie X. all'intento di stabilire se realmente si formasse un acido politionico e quale esso fosse.

Le quantità qui sotto notate di soluzioni di $K^2Cr^2O^7$ e $Na^2S^2O^3$ furono mescolate, diluite a circa 1600 cc. e quindi trattate con acido cloridrico. Compiuta la reazione, aggiunsi immediatamente un poco di acetato di zinco ed ammoniaca fino a reazione leggermente alcalina. Separai il $Cr^2(OH)^6$ ed i liquidi raccolti in pallone di 2 litri furono portati a questo volume lavando accuratamente i precipitati con acqua fredda.

Le quantità di $K^2Cr^2O^7$, $Na^2S^2O^3$ ed HCl furono :

	I.	II.
$K^2Cr^2O^7$ $\frac{N}{10}$ cc.	180	200
$Na^2S^2O^3$ $\frac{N}{10}$ cc.	200	200
HCl al 15 °/₀ cc.	70	60

In due porzioni di 200 cc. ciascuna dei liquidi ottenuti furono fatte le seguenti operazioni :

1° Furono ossidati con $KClO^3$ ed HCl e nel prodotto dell'ossidazione fu determinato il solfo totale.

(1) Journ. f. prakt. Chem. 1843, XXIX, 283-288 dai Compt. rend. T. XVI.
(2) „ „ „ „ 1849, XLVII, 29-52.

		BaSO⁴ equivalente a gr.	S gr.
I.		0,9230	
		0,9280	
	media	0,9255	0,127171
II.		0,9235	
		0,9215	
	media	0,9225	0,126779

2° Furono trattati a freddo con $BaCl^2$. Si lasciò deporre il precipitato, si lavò con acqua e quindi con acido cloridrico fino a che i liquidi di lavaggio non contennero più traccia di sali di bario.

Il $BaSO^4$ ottenuto fu :

		BaSO⁴ equivalente a gr.	S gr.
I.		0,0435	
		0,0429	
	media	0,0432	0,005938
II.		0,0438	
		0,0464	
	media	0,0451	0,006193

3° Furono neutralizzati con acido acetico e quindi si aggiunse ad essi Jo $\frac{N}{50}$ fino a comparsa dell'joduro d'amido. Le quantità di jodio occorse furono :

I.	22,6 cc.
	22,6 „
II.	17,0 „
	17,2 „

I liquidi così trattati furono leggermente alcalizzati con ammoniaca e quindi fu determinato in essi l'H^2SO^4 come in 2).

	$BaSO^4$ gr.
I.	0,0450
	0,0435
II.	0,0470
	0,0478

Per questi risultati può dedursi che non si è formato acido solforoso e quindi dai dati jodometrici si calcola direttamente l' S rimasto allo stato di $H^2S^2O^3$.

I.	gr. 0,028928
II.	„ 0,021880

4° Si aggiunse un eccesso di $HgCy^2$, si riscaldò fino all'ebollizione e quindi si versò HNO^3 a goccia a goccia finchè, continuando l'ebollizione, un'ultima aggiunta di HNO^3 non produsse più alcun precipitato (¹).

Nei liquidi separati dal precipitato fu determinato l'H^2SO^4.

		$BaSO^4$ equivalante a gr.	S gr.
I.		0,4760	
		0,4600	
	media	0,4680	0,064335
II.		0,4509	
		0,4605	
	media	0,4557	0,062582

I precipitati insieme ai filtri furono trattati con HNO^3 conc., quindi con HCl ed in ultimo, a caldo, con $KClO^3$. Il prodotto della ossidazione fu diluito cou acqua e quindi trattato con $BaCl^2$. I precipitati raccolti su filtro ed incompletamente lavati (²) furono ba-

(¹) I precipitati in prima gialli imbruniscono coll'ebullizione ma non diveagono perfettamente neri o ciò per la formazione di clorosolfuro mercurico. Per questa ragione non potei tener conto dolla quantità del mercurio precipitato ed approfittare ancora di questo dato per il calcolo della specie dell'acido politionico fermatosi.

(²) I lavaggi si eseguiscono con difficoltà e lentezza estrema.

gnati con soluzione di NH^4NO^3 e $Ba(NO^3)^2$ ed asciugati. Furono incinerati e quindi disaggregati con $KNaCO^3$. Nel prodotto solubile della disaggregazione furono determinati i solfati.

I.		0,4120	
		0,4130	
	media	0,4130	0,056722
II.		0,4070	
		0,4022	
	media	0,4046	0,055576

I risultati ottenuti così si riassumono

	S totale impiegato	gr. 1,28000	gr. 1,28000
	S „ trovato	„ 1,27171	„ 1,26779
a)	S convertito in H^2SO^4	„ 0,05938	„ 0,06193
b)	S rimasto allo stato di $H^2S^2O^3$.	„ 0,28928	„ 0,21880
c)	S allo stato di H^2SO^4 dopo il trattamento con $HgCy^2$	„ 0,64335	„ 0,62582
d)	S precipitato pel trattamento con $HgCy^2$. . . .	„ 0,56722	„ 0,55576

da cui si deduce :

e)	$c-\left(a+\frac{b}{2}\right)$	„ 0,43933	„ 0,45449
f)	$d-\frac{b}{2}$.	„ 0,42258	„ 0,44636

Con ciò rimane provato che per la reazione fra H^2CrO^4 e $H^2S^2O^3$ si è realmente formato un acido politionico. Quale esso sia poi fra questi acidi lo dichiara il rapporto $\frac{f}{e}$.

Per i vari acidi politionici questo rapporto è

2	per	$H^2S^3O^6$
1	„	$H^2S^4O^6$
0,666	„	$H^2S^5O^6$

avendo quindi ottenuto un rapporto molto proesimo a 1 è evidente che l'acido che si è formato è il tetrationico e con ciò viene con-

fermato quello che in seguito al rapporto $\frac{2H^2CrO^4}{6H^2S^2O^3}$ era stato supposto.

Aggiungendo dunque un acido minerale a soluzioni diluite contenenti $K^2Cr^2O^7$ ed una equivalente quantità di $Na^2S^2O^3$, l'acido iposolforoso passa ad acido tetrationico secondo l'equazione

$$2H^2CrO^4 + 6H^2S^2O^3 = 3H^2S^4O^6 + Cr^2(OH)^6 + 2H^2O\ .$$

La costante formazione di piccole quantità di H^2SO^4 da me verificata deve ammettersi che provenga da una reazione secondaria conseguente alla principale

$$3H^2S^4O^6 + 14H^2CrO^4 + 16H^2O = 12H^2SO^4 + 7Cr^2(OH)^6.$$

Nè questa è sicuramente l'unica reazione secondaria che si effettua nelle condizioni prescritte da Diehl (serie I) ed in quelle delle susseguenti serie fino alla IX, giacchè altrimenti non potrebbesi spiegare la costante produzione di H^2S da me avvertita.

Ho verificato che tanto l'iposolfito sodico come l'acido tetrationico possono dare, lentamente a freddo e più prontamente a caldo, quantità apprezzabili di idrogeno solforato quando alle loro soluzioni si aggiungano piccole quantità di un acido (HCl e H^2SO^4) (1) o meglio anche un sale cromico ($Cr^2(SO^4)^3$ e Cr^2Cl^6). La produzione di H^2S è più pronta e considerevole coll' iposolfito che coli' acido tetrationico, però sempre assai minore di quella verificata facendo agire l'acido cromico sull'acido iposolforoso. In quest'ultimo caso, perciò la produzione dell' H^2S può attribuirsi ad una reazione secondaria alia quale non sarebbe estraneo l'acido cromico, oppure, provenendo essa da azione degli acidi e dei sali cromici suil' $H^2S^4O^6$, dovrebbe ammettersi l'intervento di una causa che acceleri la loro azione ed a questa ipotesi io sarei portato ancora dal fatto che, facendo agire a caldo l'acido cromico sopra una soluzione solforica di acido tetrationico la riduzione dell'acido cromico è pronta; assai prontamente pure l'acido tetrationico viene convertito in acido sol-

(1) Le soluzioni di $Na^2S^2O^5$ danno H^2S ancora per l'aggiunta di HO , C^2H^6O e, se esse sono riscaldate, ancora per l'azione dell'anidride carbonica.

forico quando a una soluzione fredda di tetrationato baritico si aggiunga bicromato potassico ed una quantità relativamente forte di acido cloridrico, ma se quest'acido fu aggiunto in quantità minore, sia a soluzioni di tetrationato baritico che di acido tetrationico, l'acido cromico agisce molto lentamente e non è possibile che dopo molto tempo avvertire la formazione di H^2SO^4, mentre che nelle esperienze da me eseguite sulla azione dell'H^2CrO^4 sull'$H^2S^2O^3$ la produzione di H^2SO^4 fu costante e quasi sempre relativamente considerevole ancora nelle prove eseguite alla temperatura ordinaria.

L'avere poi rimarcato sull'esecuzione dell'esperienze della serie VIII che la produzione di idrogeno solforato si avverte fino dalle prime aggiunte di iposolfito e quando per nessun altro fenomeno è possibile riconoscere che sia avvenuta una reazione, dà ragione di ritenere che la reazione per la quale l'H^2S è prodotto possa essere contemporanea o anche precedente a quella per la quale l'acido iposolforoso è trasformato in acido tetrationico.

Roma. Laboratorio Chimico Municipale Aprile 1896.

Ricerche sugli alcaloidi del melagrano.
Sulla costituzione della granatanina e dei suoi derivati;

III. memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

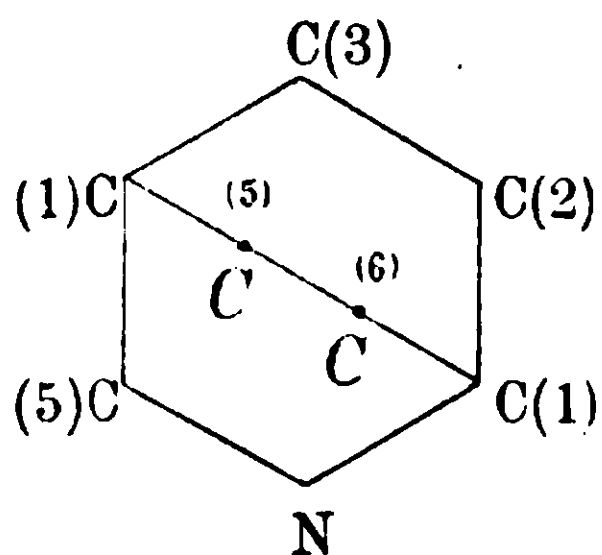
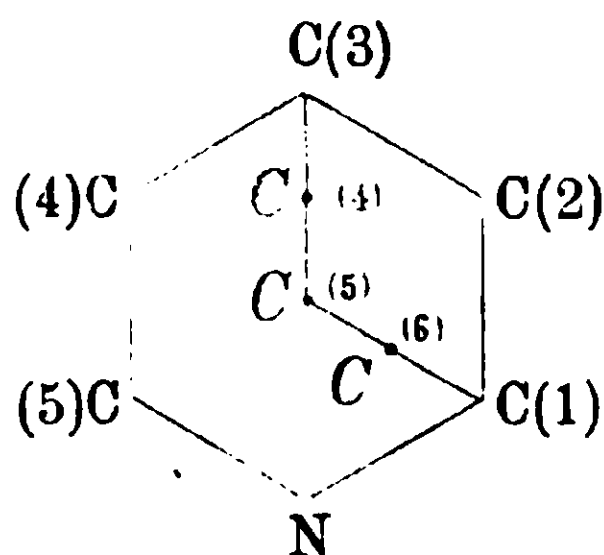
(*Giunta il 18 aprile 1896*).

Introduzione.

Nella nostra ultima Memoria su questo argomento [1] abbiamo posto in rilievo la grande analogia che esiste fra gli alcaloidi del melagrano e quelli della serie tropinica. Noi abbiamo anzi fatto vedere come i primi debbano essere considerati quali omologhi superiori di questi ultimi. Però volendo tradurre in una formola questo concetto si incontrano delle difficoltà, perchè non è possi-

[1] Vedi questa Gazz. chim. ital. vol. 22, II, pag. 514; vol. 24, I, pag. 116 e II, pag. 350.

bile, come abbiamo allora dimostrato, ammettere che i singoli termini delle due serie di basi diferiscano tra di loro per un metile. Noi crediamo di avere trovato ora il modo di eliminare l'accennato disaccordo sostituendo al concetto della ordinaria omologia quello dell'*omologia nucleare,* che uno di noi, già molti anni or sono, introdusse nella scienza.

Se si ammette che gli alcaloidi granatanici siano costituiti da un sistema binucleare formato da nove atomi anzi che da otto, come nella tropina, si riesce a dare una facile spiegazione di tutti quei fatti che fin'ora sembravano opporsi alle vedute del Merling e se ne possono prevedere dei nuovi, che noi abbiamo realmente potuto confermare colla esperienza.

Schema delle basi tropiniche — Schema delle basi granataniche

Le basi del melagrano appariscono anche esse, similmente alle tropiniche, costituite dalla riunione di un anello piridico con uno benzolico (entrambi naturalmente idrogenati), ma mentre nella formola di Merling la concatenazione dei due anelli è immaginata in posizione *para*, nella nostra formola si suppone avvenuta in posizione *meta*.

La nostra formola dà facilmente ragione del fatto discusso in fine della precedente Memoria, cioè della formazione di didroacetofenone dal jodometilato di pseudopelletierina. Si vede subito come, per eliminazione dell'azoto, dallo schema da noi proposto possa risultare la formola di un derivato del benzolo con una sola catena laterale composta da due atomi di carbonio, propria appunto del didroacetofenone,

$$C_6H_7 . CO . CH_3 ,$$

e dell'acido fenilgliossilico, in cui quest'ultimo può facilmente per ossidazione essere trasformato.

Per arrivare a questa conclusione sono state naturalmente necessarie molte nuove esperienze, che descriveremo nella presente Memoria. Fino da principio però e prima di entrare nella parte sperimentale, dobbiamo soffermarci sopra una questione attinente alla nomenclatura dei corpi di cui saremo a trattare. Vogliamo intanto premettere, che per ragioni che si vedranno in seguito, abbiamo dovuto completare la serie delle basi tropiniche, preparando quell' alcaloide, che corrisponde alla pseudopelletierina naturale, e che deve considerarsi come il chetone relativo alla ordinaria tropina ([1]). Dovendo dare un nome al nuovo composto ci siamo convinti dell'opportunità di proporre anche per le basi tropiniche una nomenclatura razionale, che permetta di riconoscere dal nome la natura dell'alcaloide. Volendo poi applicare le norme da noi proposte per la nomenclatura delle basi del melagrano alle basi tropiniche, ci siamo avveduti che sarebbe conveniente prendere quale punto di partenza una base secondaria anzichè quella naturale ma terziaria, per un metile imminico, onde evitare, nei nomi delle basi non metilate secondarie, di premettere la particella " nor ", Questa particella non fa parte della nomenclatura recentemente approvata nel Congresso di Ginevra e va perciò abbandonata. Noi siamo perciò costretti a modificare leggermente anche i nomi delle basi del melagrano che abbiamo usato fin'ora, ma il mutamento non genererà confusione. Noi proponiamo di considerare quale composto fondamentale la base satura non ossigenata, chiamando questa nella serie del melagrano *granatanina* e nella serie tropinica *tropanina*.

I nomi degli altri alcaloidi delle due serie seguono nel modo qui indicato :

Granatanina	$C_8H_{14}NH$	*Tropanina* . . .	$C_7H_{12}NH$ (Noridrotropidina)
Granatenina	$C_8H_{12}NH$	*Tropenina* (*) . .	$C_7H_{10}NH$?
Granatonina (*) . .	$C_8H_{12}ONH$?	*Troponina* (*) . .	$C_7H_{10}ONH$?
Granatolina	$C_8H_{13}(OH)NH$	*Tropolina* . . .	$C_7H_{11}(OH)NH$ (Tropigenina)
n-Metilgranatanina .	$C_8H_{14}NCH_3$	*n-Metiltropanina* .	$C_7H_{12}NCH_3$ (Idrotropidina)
n-Metilgranatenina .	$C_8H_{12}NCH_3$	*n-Metiltropenina* .	$C_7H_{10}NCH_3$ (Tropidina)
n-Metilgranatonina ([2])	$C_8H_{12}ONCH_3$	*n-Metiltroponina* .	$C_7H_{10}ONCH_3$
n-Metilgranatolina . .	$C_8H_{13}(OH)NCH_3$	*n-Metiltropolina* .	$C_7H_{11}(OH)NCH_3$ (Tropina)

([1]) Di questo diamo la descrizione in una Nota a parte, che fa seguito alla presente Memoria.

([2]) Pseudopelletierina.

(*) Le basi segnate coll'asterisco non sono state ancora preparate.

La nomenclatura andrebbe estesa naturalmente anche ai derivati della *ecgonina*, dei quali qui però non è necessario fare menzione; diremo soltanto l'ecgonina stessa sarebbe da chiamarsi *acido n-metil-5-tropolin-1-carbonico.*

Ossigranatanina.

È noto che la metilgranatolina perde per ossidazione col permanganato il metile imminico per dare la corrispondente base terziaria ed è così che sono state ottenute tanto la granatolina che la tropolina; volevamo quindi vedere come procedesse l'ossidazione colle basi secondarie.

A questo scopo abbiamo trattato a freddo una soluzione di 2 gr. di carbonato di granatanina in 80 cc. di acqua, resa alcalina con 4 gr. di potassa, con 200 cc. di una soluzione di permanganato potassico al 2 per cento. L' ossidante venne aggiunto al liquido alcalino a poco per volta mantenendolo in viva agitazione. Dopo qualche ora si filtra, si lava il precipitato degli ossidi manganici con acqua fredda e si concentrano a b. m. i filtrati acidificati con acido cloridrico. Il residuo salino, ohe resta indietro, è colorato in bruno; esso dà per trattamento con potassa un alcaloide solido che si estrae tosto con etere. Nell' estratto etereo però è contenuta oltre alla nuova base ossigenata anche la granatanina rimasta inalterata e per liberare la prima da quest'ultima si fa passare nella soluzione eterea, convenientemente concentrata, una corrente di anidride carbonica. In questo modo si separa il carbamato di granatanina mentre il nuovo alcaloide resta sciolto nell'etere. Svaporando il solvente si ottiene una massa cristallina, per lo più colorata in giallognolo, solubile nell' acqua, nel benzolo e nell' etere petrolico. Facendola cristallizzare da quest'ultimo solvente, si ottengono dei prismetti, che fondono verso i 146°. Siccome però la purificazione dell'alcaloide libero non è scevra di difficoltà, quando, come noi, non si disponga che di piccola quantità di materiale, abbiamo preferito analizzare la base allo stato salificato. Dalle analisi del cloridrato e del cloroaurato risulta per la base la formola:

$$C_8H_{15}NO\ ,$$

a cui corrisponde appunto il nome da cui si intitola il presente capitolo.

Il *cloridrato*, $C_8H_{15}NO \cdot HCl$, si ottiene svaporando nel vuoto sull'acido solforico la soluzione cloridrica dell'alcaloide. Svaporando a b. m. il liquido si colora e perciò va evitato ogni riscaldamento. Esso forma una massa cristallina appena colorata in giallo, che, liberata dell'acqua madre, venne sciolta dall'alcool assoluto; per aggiunta di etere si separano aghetti privi di colore, che fondono con decomposizione a 225°.

L'analisi dette i seguenti risultati :

0,2254 gr. di sostanza dettero 0,4476 gr. di CO_2 e 0,1862 gr di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{16}NOCl$
C	54,16	54,08
H	9,18	9,01

Il *cloroplatinato*, $(C_8H_{15}NO)_2 \cdot H_2PtCl_6$, si separa dopo qualche tempo dalla soluzione del cloridrato per aggiunta di cloruro platinico. Sciolto a caldo nell'acido cloridrico diluito, si separa per raffreddamento in grossi cristalli, che incominciano ad imbrunirsi verso i 200° e si scompongono a 230° senza fondere.

I. 0,2784 gr. di sostanza dettero 0,2867 gr. di CO_2 e 0,1211 gr. di H_2O.

II. 0,3330 gr. di sostanza dettero 0,0932 gr. di platino,

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{32}N_2O_2PtCl_6$
	I.	II.	
C	28,08	—	27,78
H	4,84	—	4,63
Pt	—	27,99	28,12

La *benzoilossigranatanina*, $C_8H_{14}NO \cdot C_7H_5O$, si ottiene agitando la base libera, sospesa nella liscivia di soda al 10 per cento, con cloruro benzoilico. La massa semisolida, che surnuota sul liquido alcalino, viene sciolta nell'etere e la soluzione eterea agitata successivamente prima con acido cloridrico diluito, poi con soda al 10

per cento ed indi ripetutamente con acqua. Svaporando infine il solvente resta indietro un liquido siropposo, che si solidifica nel vuoto. Sciolto nell'etere di petrolio, si separa per lento svaporamento del solvente in cristalli privi di colore, che fondono a 69-70°.

0,1780 gr. di sostanza dettero 0,4802 gr. di CO_2 e 0,1278 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{19}NO_2$
C	73,57	73,47
H	7,98	7,76

Per ora non crediamo opportuno esprimere con una formola la costituzione più probabile dell'ossigranatanina, ci limiteremo a dire soltanto, che essa ricorda alquanto le basi ottenute da Wolffenstein [1] per ossidazione della piperidina e dei suoi omologhi coll'acqua ossigenata. Come queste, l'ossigranatanina riduce il liquore di Fehling, mentre la granatanina lo lascia del tutto inalterato, ed è perciò probabile che essa sia una base chetonica o aldeidica.

In fine, e quale appendice al presente capitolo, vogliamo aggiungere alcune osservazioni da noi fatte sulla tropanina. Per imparare a conoscere di propria esperienza le corrispondenti basi tropiniche e compararle nel loro comportamento a quelle da noi studiate, abbiamo trasformato la tropina (n-metiltropolina) iu tropanina (noridrotropidina).

Per ottenere questa base abbiamo da prima seguito il metodo diretto che ci ha condotto dalla metilgranatolina alla granatanina [2]; abbiamo scaldato, cioè, la tropina con acido jodidrico e fosforo per 16 ore a 260°. L'andamento della reazione è in tutto analogo a quello descritto nella preparazione della granatanina. Il contenuto del tubo, in cui c'è forte pressione venne soprasaturato con potassa e distillato col vapore acqueo. Il distillato, che ha un odore basico, penetrante, che ricorda assai da vicino quello della granatanina, venne trattato con potassa, per spostare l'alcaloide, ed indi

(1) Berichte, vol. 26, pag. 2991.

(2) Gazz. chim., vol. 24, II, pag. 351.

estratto con etere. Dalla soluzione eterea, seccata e convenientemente concentrata, si ottiene, facendo lambire la sua superficie da una corrente secca di anidride carbonica, un precipitato cristallino del *carbamato di tropanina*, che poi in parte resta disciolto nel liquido etereo. Esso fonde con sviluppo di anidride carbonica a 113°. Il carbamato di granatanina fonde a 135-136°.

Da questo sale preparammo il *cloridrato*, sciogliendolo nell'acido cloridrico; concentrando la soluzione prima a b. m. e poi nel vuoto, abbiamo ottenuto una massa cristallina poco deliquescente, che però non corrisponde esattamente nelle sue proprietà, alla descrizione che di questo sale dà il Ladenburg. Questo illustre autore dice che il cloridrato da lui ottenuto fonde a 281°, il nostro prodotto invece annerisce a 280-285° ma non fonde affatto a questa temperatura [1].

Abbiamo voluto preparare anche la *nitrosammina*, ma qui, a dire il vero, abbiamo riscontrato differenze anco maggiori fra le nostre osservazioni ed i dati del Ladenburg. La nitrosammina venne preparata, trattando la soluzione concentrata del cloridrato, acidificata con acido cloridrico, con una soluzione satura di nitrito sodico. Si separò tosto un olio, che a freddo divenne solido e che fu estratto con etere. Il solvente lasciò indietro un residuo cristallino che venne sciolto a caldo nell' etere petrolico. I cristalli che si deposero per raffreddamento, fondevano a 139°, mentre Ladenburg trovò pel suo prodotto il punto di fusione 116-117°.

Questa differenza ci indusse ad analizzare il composto da noi ottenuto, ma le cifre risultanti dimostrano che esso era realmente la nitrosotropanina.

0,1612 gr. di sostanza dettero 0,3539 gr. di CO_2 e 0,1312 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}N . NO$
C	59,87	60,00
H	9,04	8,57

In seguito a questo disaccordo fra le osservazioni nostre e quelle del Ladenburg abbiamo voluto preparare la tropanina seguendo il

[1] Berichte, vol. 20, pag. 1649.

metodo da lui indicato. Abbiamo successivamente trasformato la tropina nel iodidrato del suo joduro, ridotto questo con acido cloridrico e zinco e distillato il cloridrato della idrotropidina (n-metiltropanina) così ottenuta, in una corrente di gaz acido cloridrico. Dal cloridrato greggio della noridrotropidina (tropanina) abbiamo indi preparato la base libera e questa trasformata in carbamato. Esso fondeva a 107–109.

Il carbamato venne ricondotto a cloridrato e con questo preparata nuovamente la nitrosammina. Da principio però il prodotto, anche se cristallizzato dall'etere petrolico, mostrava un punto di fusione non ben netto, le successive cristallizzazioni fornirono frazioni che fondevano fra 70–105°, 90–125°, 100–132° ecc. La ragione di questo comportamento stava, come poi ci siamo avveduti, nella presenza di una materia oleosa che inquinava i cristalli; difatti riunendo nuovamente tutte le singole frazioni, torchiandole fra carta da filtro e cristallizzandole nuovamente dall'etere petrolico, abbiamo ottenuto la nitrosotropanina dal punto di fusione già indicato, cioè 139°. La nitrosogranatanina fonde a 148°. L'aspetto e l'odore delle due sostanze è tanto simile da poterle scambiare.

Le differenze qui notate derivano forse da isomerie geometriche; non è impossibile che scaldando il cloridrato di metiltropanina, per eliminarvi il metile imminico, la base venga trasformata parzialmente in un nuovo isomero ottico.

Ossidazione del granatale (diidrogranatone).

Il granatale, come è noto, è il composto che corrisponde al *tropilene,* il quale a sua volta, secondo Merling, non è altro che l'*aldeide tetraidrobenzoica.* Noi, per analogia, abbiamo supposto che il granatale fosse l'aldeide *tetraidrofenilacetica*, ma ora incliniamo a credere che esso sia piuttosto il *tetraidroacetofenone :*

$$C_6H_9 . CH_2 . CHO \qquad \text{oppure} \qquad C_6H_9 . CO . CH_3.$$

Allo scopo di scoprire la natura di questo composto lo abbiamo sottoposto all'ossidazione, impiegando prima il permanganato potassico e poi l'acido cromico. Diremo subito che in entrambi i casi il risultato è lo stesso; si ottiene l'*acido adipico normale,* $C_6H_{10}O_4$.

L' ossidazione in soluzione alcalina venne eseguita trattando a freddo 1,5 gr. di granatale sospeso in 300 cc. di acqua, a cui era stata aggiunta un po' di potassa, con 475 cc. di una soluzione di permanganato potassico al 2 per cento. — Agitando continuamente il liquido, l'odore caratteristico del granatale scompare e l'ossidazione si compie senza bisogno di riscaldamento. Si filtra indi dagli ossidi manganici e si concentra il liquido convenientemente. Acidificando con acido solforico diluito ed estraendo ripetutamente con etere si ottiene il prodotto dell'ossidazione in forma di una massa cristallina, la quale, per liberarla dal liquido colorato aderente ai cristalli, venne posta su lastra porosa. Così si ottiene un prodotto già quasi puro, che per ultimo si fa cristallizzare alcune volte dall'acqua bollente. L'acido adipico, cosí preparato, fonde a 152-153°.

L'analisi ne confermò la composizione.

0,1666 gr. di sostanza dettero 0,3010 gr. di CO_2 e 0,1046 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_{10}O_4$
C	49,28	49,31
H	6,98	6,85

Veramente gli autori danno come punto di fusione dell' acido adipico normale 149-149°,5 (1), noi però, con un termometro (2) la cui scala incomincia a 70°, abbiamo trovato, sperimentando su vari campioni di acido adipico, sempre il punto di fusione indicato.

Per stabilire l'identità del nostro prodotto coll'acido adipico normale ci è stata di grande giovamento la cortesia del Prof. Balbiano di Roma, che volle gentilmente favorirci un campione del detto acido, che si appalesò in tutto identico al nostro. Ed ancor più gratitudine dobbiamo al dottor Brugnatelli, il quale ebbe la bontà di comparare cristallograficamente il nostro acido con quello adipico normale, che egli, per incarico del Prof. Balbiano, aveva studiato dal lato cristallografico. Il dottor Brugnatelli ebbe inoltre la cortesia di permetterci di riportare qui, togliendoli da una sua Nota, alcuni dati che si riferiscono al detto acido.

(1) Vedi Beilstein, " Handbuch der organischen Chemie „, III, edizione, voi. I, pag. 669.

(2) Controllato, di cui venne determinato il punto 100° e quello della temperatura di ebollizione della naftalina.

$$a : b : c = 1,9637 : 1 : 1,79$$
$$\beta = 42^0,55'$$

angoli	osservato	calcolato
(001) : (100)	42°,55′	*
(110) : ($\bar{1}$10)	73 ,35	*
(001) : ($\bar{1}$01)	61 ,47	*
(001) : (110)	64 ,00	63°,59′
(10$\bar{1}$) : (100)	75°,23	75°,18′

Il piano degli assi ottici è parallelo al piano di simmetria ed attraverso ai piani {100} esce quasi normalmente la bisettrice acuta. Attraverso a {001} si osserva un asse ottico, che fa colla normale al piano un angolo apparente di 15°. La doppia rifrazione è energica e negativa. La dispersione degli assi ottici piccola con $\rho < v$.

I cristalli ottenuti dall'etere acetico sono per lo più finiti dalle forme {001}, {100}, {110}, più raramente da {$\bar{1}$01}. Assai caratteristica è una finissima striatura sulla faccia di {100}, parallela all'asse verticale. I cristalli sono tabulari secondo {001}, oppure prismatici secondo [001].

Il nostro acido si mostra identico all'acido adipico normale tanto all'esame microscopico, che per misure angolari fatte su cristalli macroscopici. Le proprietà ottiche e l'angolo (001) : (100) non lasciano alcun dubbio sulla identità dei due prodotti.

Dopo questi risultati ci sembrò necessario sottoporre anche il *tropilene* allo stesso trattamento. Questo interessante composto è stato ossidato dal Ladenburg [1] coll'acido nitrico; egli ottenne del pari un acido bibasico della formola $C_6H_{10}O_4$, ma non lo considerò identico all'acido adipico normale principalmente perchè il sale ammonico del suo acido si mostrò cristallograficamente diverso dal sale ammonico dell'acido adipico normale.

Quale sia la ragione di questa differenza noi non lo possiamo dire; noi abbiamo trovato però, che ossidando il tropilene col permanganato potassico si ottiene lo stesso acido da noi preparato

[1] Liebig's Annalen der Chemie, vol. 217, pag. 140.

dal granatale. A questo scopo abbiamo preparato il tropilene della tropina seguendo prima il metodo di Ladenburg e poi quello di Merling; la tropidina (metiltropenina) corrisponde nelle sue proprietà perfettamente alla metilgranatenina. La trasformazione in tropilene venne eseguita poi secondo le prescrizioni di Merling ([1]).

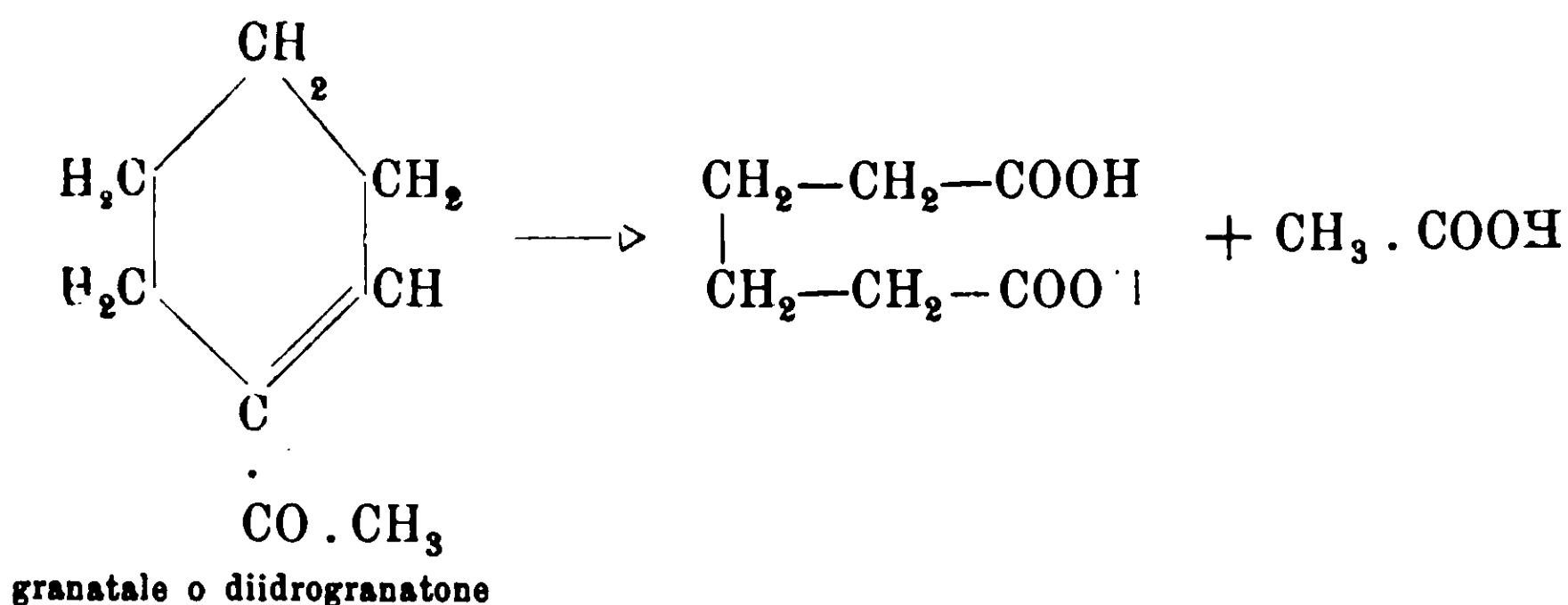
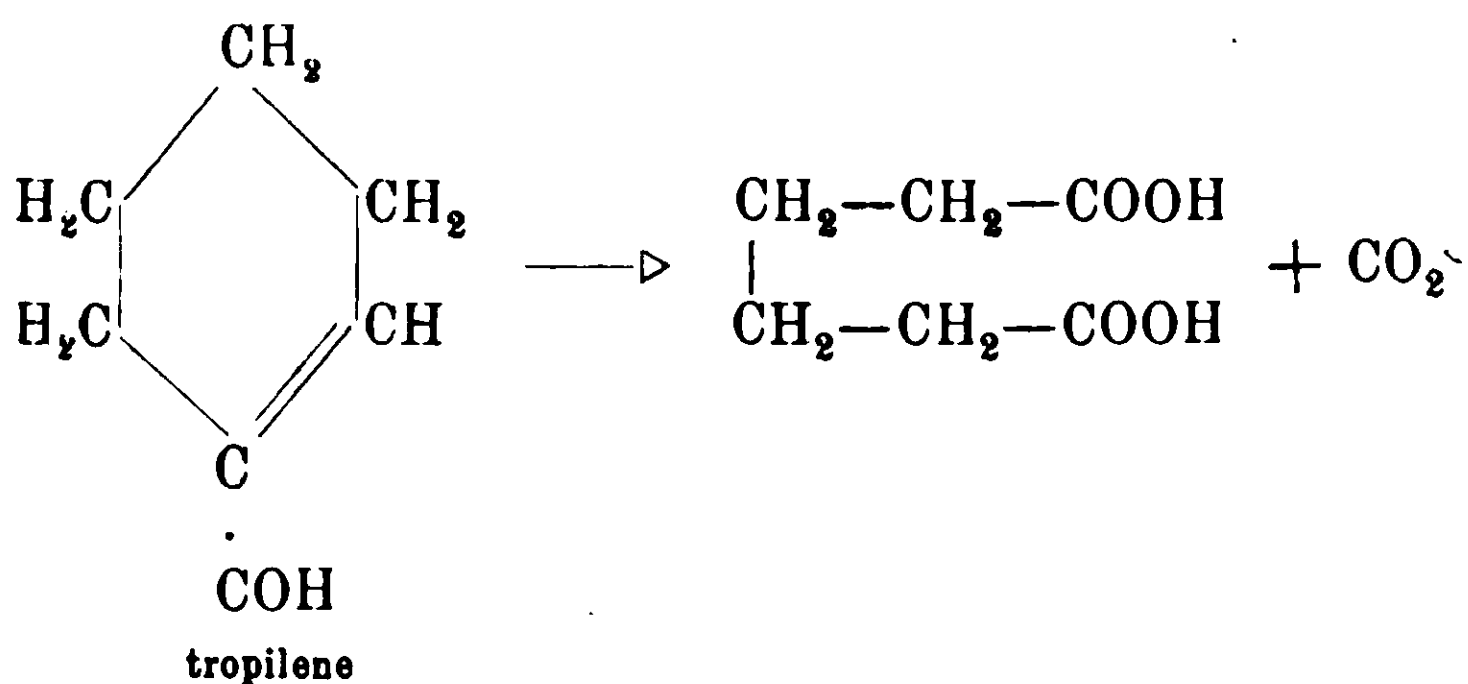
Diremo in fine che il granatale ha un odore simile a quello del tropilene, ma che ricorda maggiormente quello dell'acetofenone. Al granatale manca l'odore pungente del tropilene, che tanto bene si accorda colla costituzione di quest'ultimo: la tetraidrobenzaldeide di Merling corrisponde ad un omologo dell'aldeide crotonica.

Accettando la formola di Merling ([2]) pel tropilene ad ammettendo pel granatale una analoga costituzione, si intende facilmente la formazione di acido adipico normale, tanto dall'uno che dall'altro dei due prodotti:

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH \\ & C & \\ & COH & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array} + CO_2$$

tropilene

$$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH \\ & C & \\ & CO\,.\,CH_3 & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{array} + CH_3\,.\,COOH$$

granatale o diidrogranatone

La trasformazione della metilgranatenina in granatale riesce an-

([1]) Berichte, vol. 24, pag. 140.

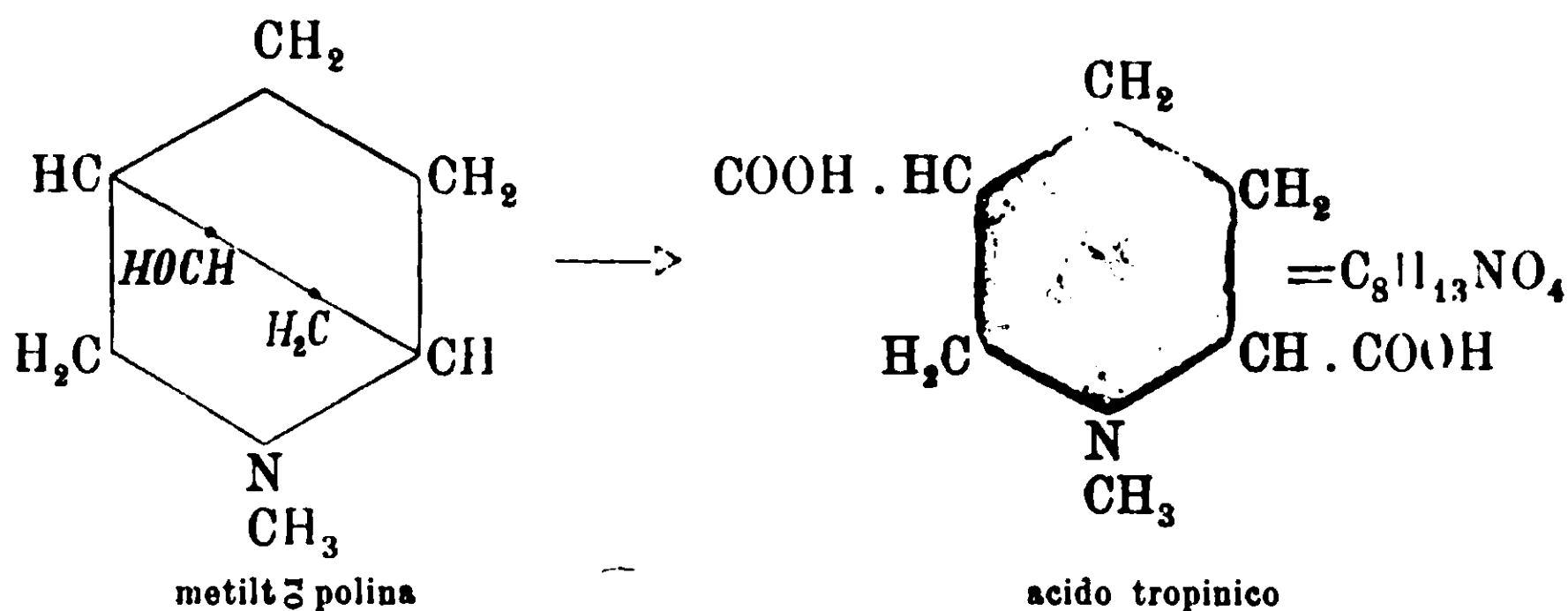
([2]) Noi crediamo che al tropilene possa attribuirsi la formola di Merling leggermente modificata per la posizione del doppio legame (vedi Berichte, vol. 24, pag. 3116).

ch'essa più facile ad intendersi ammettendo che quest'ultimo composto sia un chetone (tetraidroacetofenone) piuttosto che un'aldeide. Inoltre così facendo si riesce a ravvicinare l' interpretazione di questo processo a quello della scissione del jodometilato di metilgranatonina, che, come s'è detto, dà cogli alcali dimetilammina e diidroacetofenone (granatone). Il granatale sarebbe perciò da chiamarsi più propriamente diidrogranatone.

Nella Nota, che fa seguito alla presente Memoria, dimostreremo poi, che le stesse relazioni si ritrovano anche nella serie delle basi tropiniche. Anche qui alla trasformazione della metiltropenina in tropilene, cioè in aldeide tetraidrobenzoica, fa analogo riscontro quella del jodometilato di metiltroponina, che si scinde, per azione del bicarbonato sodico, in dimetilammina e diidrobenzaldeide.

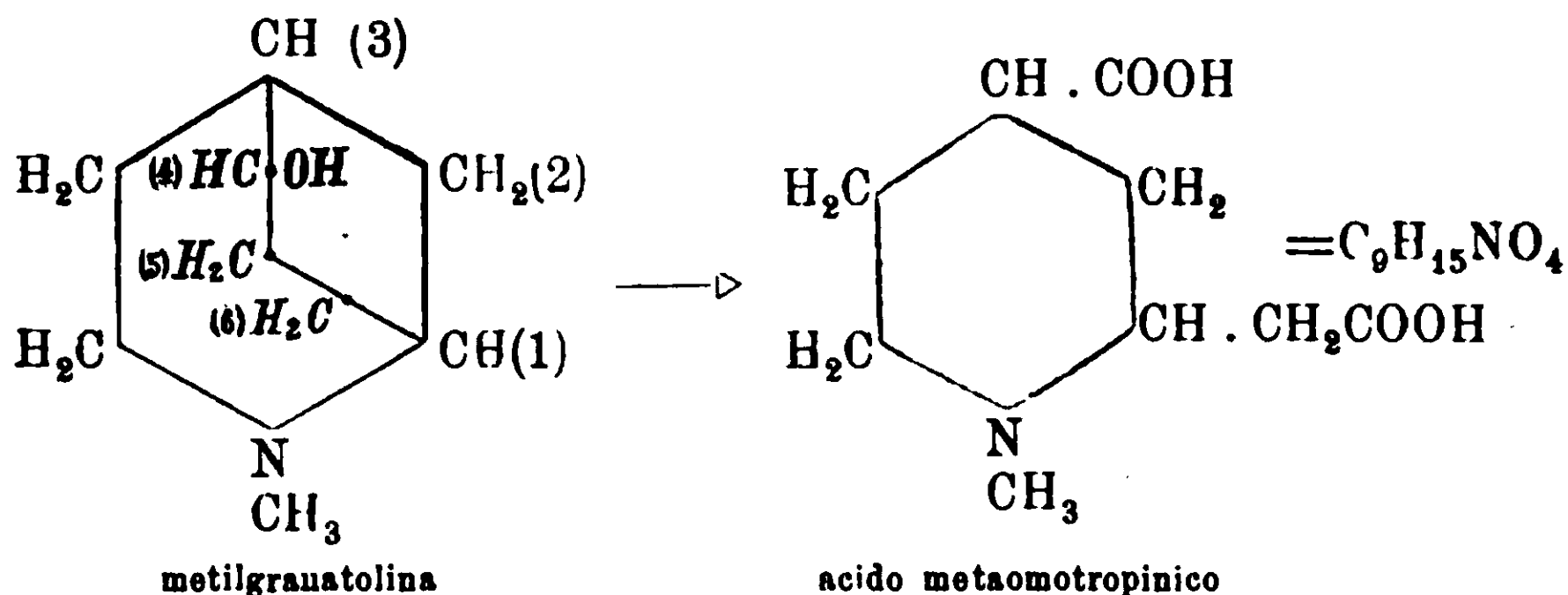
Acido omotropinico (granatico).

La prova migliore per l'esattezza della nostra formola era però da attendersi dai risultati dell' ossidazione della metilgranatolina. La corrispondente metiltropolina dà, come è noto, l'*acido tropinico*, che viene considerato come un acido metilpiperidindicarbonico.

metiltropolina — acido tropinico

Veramente intorno alla natura di quest' acido s' è discusso molto e la sua costituzione non è stata dimostrata ancora con tutto il rigore necessario. Però anche in seguito alle recenti ricerche del Willstätter [1], a cui speriamo potere fra breve aggiungere anche le nostre, la formola di Merling apparisce ora come la migliore espressione della costituzione dell'acido tropinico.

[1] Berichte, vol. 28, pag. 2277 e pag. 3271.

Accettando le vedute del Merling intorno alla costituzione delle basi tropiniche, la metilgranatolina doveva dare in seguito alla nostra supposizione un acido *omotropinico*, cioè *metilpiperidin-meta-carbonacetico.*

metilgranatolina — acido metaomotropinico

E realmente la reazione avviene nel modo previsto; si ottiene un acido che noi chiameremo *granatico*, al quale sarebbe da attribuirsi la costituzione indicata dalla formola qui riportata.

Il risultato dell'ossidazione prova poi inoltre che l'ossigeno nella granatolina e nella granatonina deve trovarsi in una delle tre posizioni 4, 5, o 6; presentemente però non si può decidere quale delle tre posizioni sia la più probabile, perchè le nostre attuali esperienze non sono in grado di risolvere la questione. Qualunque essa sia, risulterebbe sempre un acido omotropinico. La posizione (4) indicata dalla formola sembra, secondo certi punti di vista, meritare per ora la preferenza.

La metilgranatolina venne ossidata col metodo seguito dal Merling ([1]) per la metiltropolina (tropina) e poi dal Liebermann ([2]) per la ecgonina (acido n-metiltropolincarbonico). L'operazione nel nostro caso venne però assai difficoltata dalla formazione di un prodotto siropposo che ritarda assai la cristallizzazione del nuovo acido. Noi abbiamo tentato di modificare le condizioni dell'esperienza variando la quantità dell'acido cromico impiegato, però senza ottenere risultati decisamente migliori. Nella maggior parte dei casi abbiamo impiegato per 4 gr. di metilgranatolina 10 gr. di acido cromico; prendendo una quantità minore di quest'ultimo (8 gr.)

([1]) Liebig's Annalec der Chemie, voi. 216, pag. 848.

([2]) Berichte, vol. 23, pag. 2518.

il rendimento si fa palesamento peggiore, con 12 gr. di acido cromico per 4 di base si ottengono liquidi meno colorati, ma la quantità di acido che si forma non pare notevolmente aumentata. Noi abbiamo seguito perciò ordinariamente le indicazion di Merling operando nel seguente modo : 4 gr. di metilgranatolina, sciolta in 20 cc. di acqua venne bollita a ricadere per due ore con un miscuglio di 10 gr. di anidride cromica, sciolta in 14 gr. di acido solforico diluito con 200 cc. di acqua. Il liquido verde, che risulta, venne trattato con anidride solforosa, per ridurre un po' di acido cromico che rimane inalterato, e poi precipitato a caldo con ammoniaca. Il filtrato è sempre colorato più o meno in giallo, mentre operando colla tropina si ottengono facilmente, se l'operazione è ben riuscita, liquidi incolori. Per concentrazione, la soluzione si fa, naturalmente, sempre più gialla, tanto che il residuo secco, che deve poi estrarsi coll'alcool assoluto, finisce coll'avere un colore bruno molto carico. L'estratto alcoolico viene bollito in seguito con barite fino a completa eliminazione dell'ammoniaca e così il sale ammonico del nuovo acido si trasforma nel sale baritico. La soluzione di questo era però sempre tanto colorata, che, dopo avere eliminato l'eccesso di barite con acido carbonico, si dovette ricorrere al nero animale per purificarla alquanto. Dalla soluzione baritica si mette, aggiungendovi la quantità esattamente necessaria di acido solforico, il nuovo acido in libertà, per ottenere il quale, si concentra la soluzione, filtrata dal solfato baritico, fino a consistenza siropposa.

Per facilitare la separazione dell'acido tropinico allo stato cristallino, gli autori consigliano di trattare, a questo punto, il prodotto con alcool. Nel nostro caso tale trattamento rimane infruttuoso, perchè in luogo dell'acido cercato, l'alcool non precipitò che piccole quantità di una materia vischiosa. Nella preparazione dell'acido tropinico abbiamo però trovato che, anche senza aggiunta di alcool, la soluzione acquosa concentrata dell'acido si solidifica spontaneamente; nel nostro caso invece la aspettata cristallizzazione non avviene che lentamente, alle volte soltanto dopo qualche giorno e sempre in modo assai incompleto; il rendimento perciò non è molto soddisfacente. Avvenuta la cristallizzazione dell'acido, la sua ulteriore purificazione procede poi speditamente nel seguente modo. Si separa alla pompa l'acido dalle acque madri e lo si lava

sul filtro coll'alcool, in cui è quasi insolubile. Il residuo, sciolto a caldo in poca acqua, cristallizza per concentrazione in croste biancastre, con le quali si ripete il trattamento. Facendo così per alcune volte si riesce ad avere facilmente un prodotto perfettamente bianco, che per ultimo si precipita con etere dalla sua soluzione idroalcoolica. A tal fine si scioglie a caldo l'acido iu una conveniente quantità di acqua, vi si aggiunge tanto alcool da non determinare la precipitazione e si diluisce il tutto con etere. Se la separazione dei cristalli avviene immediatamente, si ottengono piccoli mammelloncini bianchi, se invece l'acido cristallizza lentamente, si formano tavolette rombiche oppure piccoli prismi senza colore.

Il nuovo acido ha proprietà molto simili al tropinico; è insolubile nell'alcool e nell'etere, si scioglie invece assai notevolmente nell'acqua. Scaldato in tubetto comincia a rammollirsi a 235° e fonde con scomposizione e sviluppo gassoso fra i 240 e 245°. Scaldato sulla lamina di platino emette vapori di un odore basico, che non differesce da quello che si avverte scaldato l'acido tropinico. Quest'ultimo fonde con fenomeni del tutto simili circa a 248° [1].

L'analisi dell'acido libero e del suo cloroaurato, conducono alla formola:

$$C_9H_{15}NO_4,$$

che è quella di un omologo dell'acido tropinico.

I. 0,1602 gr. di sostanza dettero 0,3126 gr. di CO_2 e 0,1122 gr. di H_2O.

II. 0,1666 gr. di sostanza dettero 0,3258 gr. di CO_2 e 0,1174 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_{15}NO_4$
C	53,21	53,33	53,73
H	7,78	7,83	7,46

Il *cloroaurato*, $C_9H_{15}NO_4 \,.\, HAuCl_4$, si ottiene mettendo a con-

[1] Willstätter trovò del pari recentemente lo stesso punto di fusione: (Berichte, voi. 28, pag. 2279).

centrare sull'acido solforico una soluzione del cloridrato trattata con cloruro d'oro. Dopo qualche tempo si depongono dei cristallini gialli, raggruppati in forma di rosette, che fondono con decomposizione a 190°.

I. 0,3163 gr. di sostanza dettero 0,2310 gr. di CO_2 e 0,0880 gr. di H_2O.

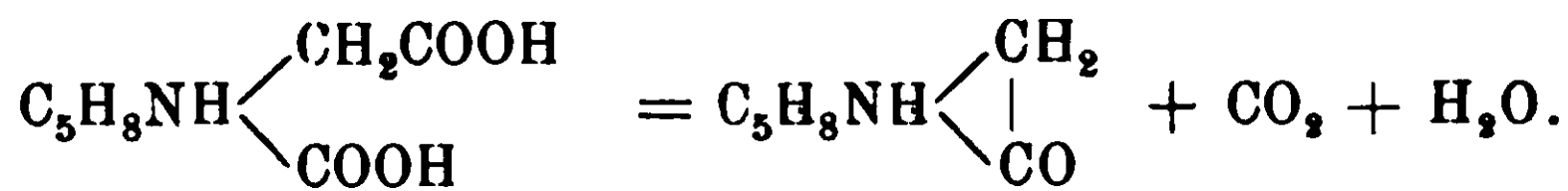
II. 0,2573 gr. di sostanza dettero 0,0931 gr. di Au.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_9H_{16}NO_4AuCl_4$
C	19,91	—	20,00
H	3,09	—	2,96
Au	—	36,18	39,32

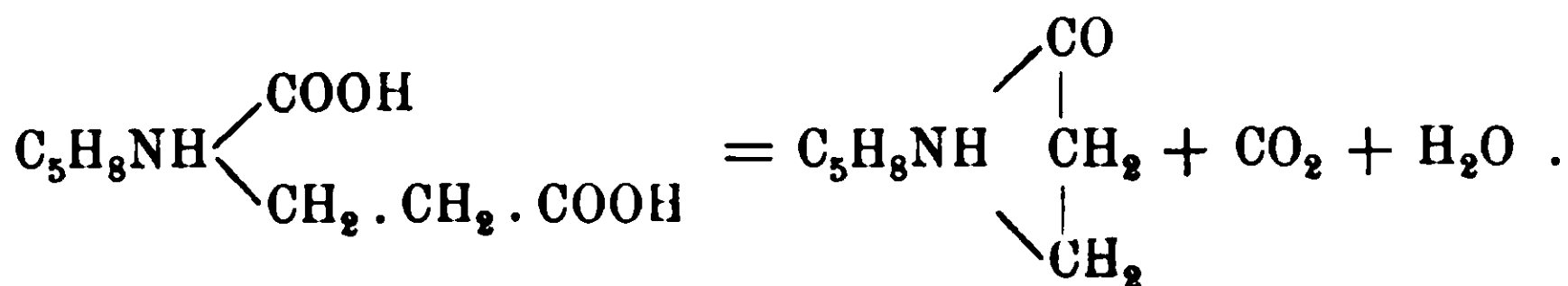
La trasformazione della metiltropolina in acido tropinico e della metilgranatolina nel corrispondente acido granatico (metaomotropinico) sono reazioni assai importanti, anche perchè, in certo modo, additano la via, per cui si potrà probabilmente riuscire a preparare per via sintetica i due alcaloidi, ammesso che le formolo dei due acidi vengano confermate dalle ulteriori esperienze. Diremo prima di tutto che gli stessi acidi si otterranno, senza dubbio, anche dalle basi chetoniche, cioè dalla metiltroponina e dalla metilgranatonina; noi crediamo poi che queste o meglio le corrispondenti basi secondarie, la troponina e la granatolina, potranno prodursi da acidi piperidincarbonici.

Recentemente Bredt ([1]) ha dimostrato che si può ottenere la canfora dell'acido omocanforico per eliminazione di acqua e di anidride carbonica. Analogamente partendo dall'acido piperidin-5-carbon-2-acetico si dovrebbe arrivare alla troponina :

$$C_5H_8NH\begin{cases}CH_2COOH\\COOH\end{cases} = C_5H_8NH\begin{cases}CH_2\\|\\CO\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Per la sintesi della granatonina, sarebbe naturalmente necessario conoscere prima esattamente la posizione dell'ossigeno chetonico; ammesso che alla detta base spetti una costituzione corrispondente

([1]) Liebig's Annalen der Chemie, vol. 289, pag. 3.

alla formola sopramenzionata, essa dovrebbe potersi ottenere dall'acido piperidin-1-carbon-2-propionico.

$$C_5H_8NH\begin{cases} COOH \\ CH_2 . CH_2 . COOH \end{cases} = C_5H_8NH\begin{cases} CO \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{cases} + CO_2 + H_2O \ .$$

Altrimenti si dovrebbe ricorrere agli acidi piperidin-2,4-diacetico oppure piperidiu-2-carbon-4-propionico.

Noi ci riserbiamo di fare qualche esperienza in proposito.

Considerazioni sulla struttura degli anelli tropanico e granatanico.

In base alle vedute esposte nella presente Memoria, la granatanina verrebbe a colmare una importante lacuna nella serie dei composti esaciclici binucleari, essa sarebbe da collocarsi fra la *tropanina* e la *decoidrochinolina*, che si potrebbe chiamare anche *chinolanina*. Quest'ultima base è stata preparata da Bamberger e Lengfeld [1]; essa possiede realmente proprietà piperidiniche, del tutto simili a quelle dei suoi due omologhi nucleari inferiori, la granatanina e la tropanina.

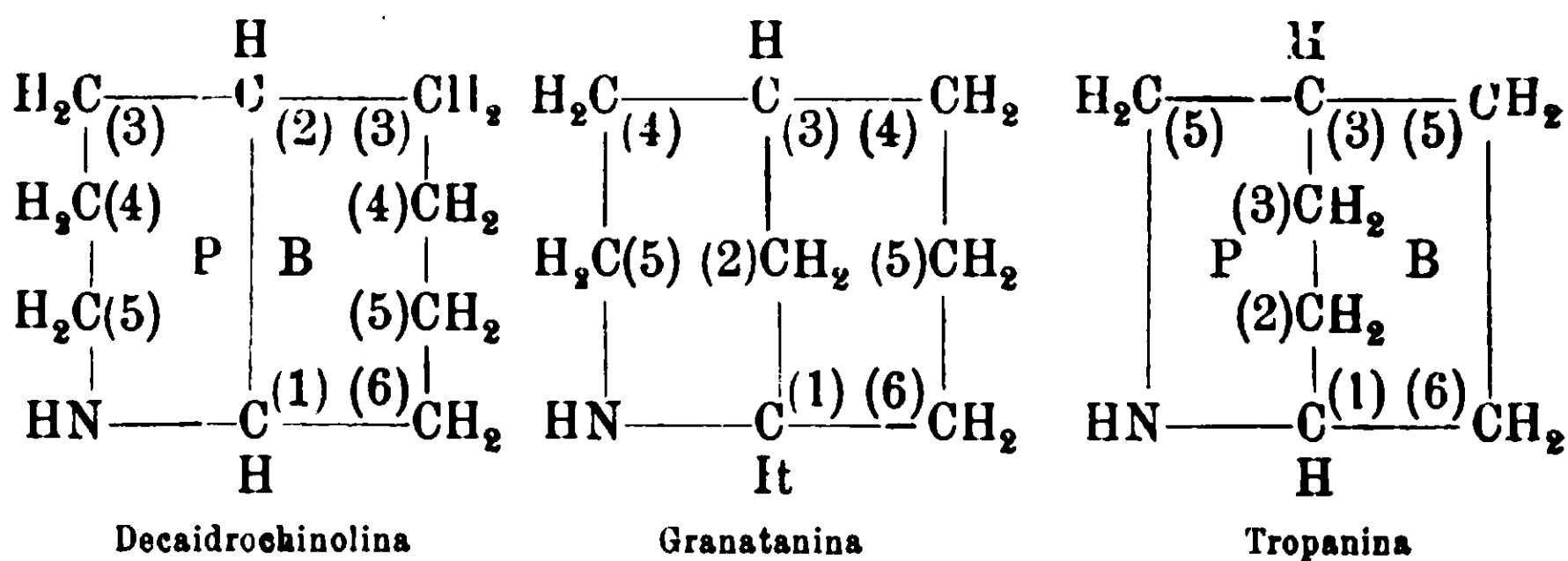
Per mettere maggiormente in rilievo le relazioni che esistono fra questi tre composti fondamentali, conviene scrivere le loro formolo nel seguente modo, che, sebbene apparisca a prima vista assai diverso da quello fin qui usato nella presente Memoria, pure non ha in sè nulla di essenzialmente nuovo.

$$\begin{array}{lcl} & H & \\ H_2C_{(3)} & \text{—} C \text{—} & _{(2)\,(3)}CH_2 \\ \vert & \vert & \vert \\ H_2C(4) & \vert & (4)CH_2 \\ \vert \quad P & \vert & B \quad \vert \\ H_2C(5) & \vert & (5)CH_2 \\ \vert & \vert & \vert \\ HN \text{———} & C^{(1)\,(6)} & CH_2 \\ & H & \end{array}$$

Decaidrochinolina

$$\begin{array}{lcl} & H & \\ H_2C_{(4)} & \text{—} C \text{—} & _{(3)\,(4)}CH_2 \\ \vert & \vert & \vert \\ H_2C(5) & (2)CH_2 & (5)CH_2 \\ \vert & \vert & \vert \\ HN \text{———} & C^{(1)\,(6)} & CH_2 \\ & H & \end{array}$$

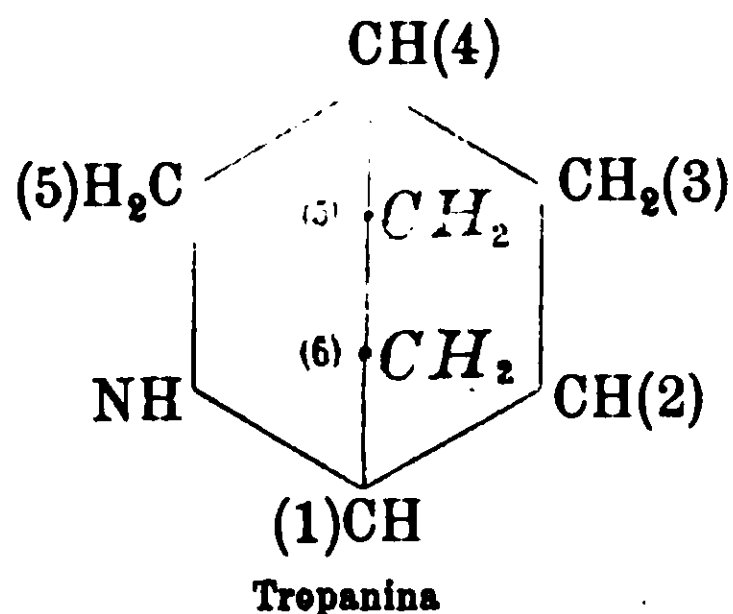
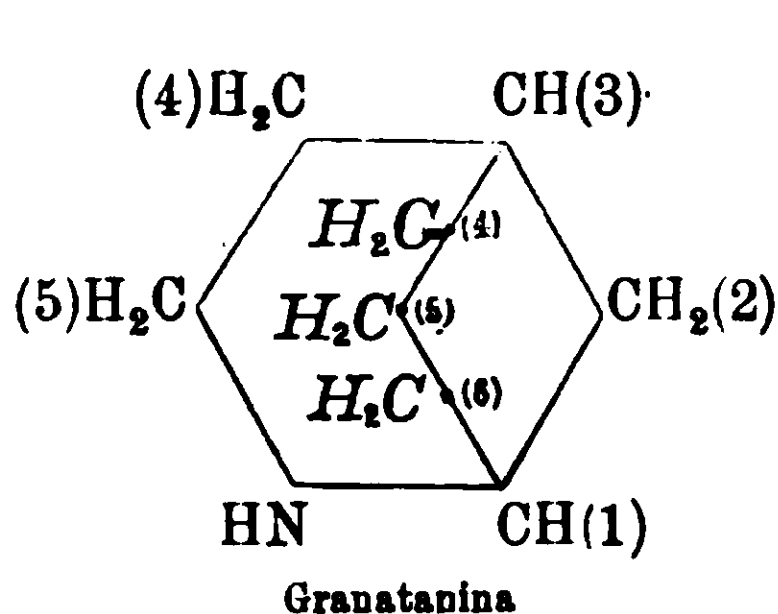
Granatanina

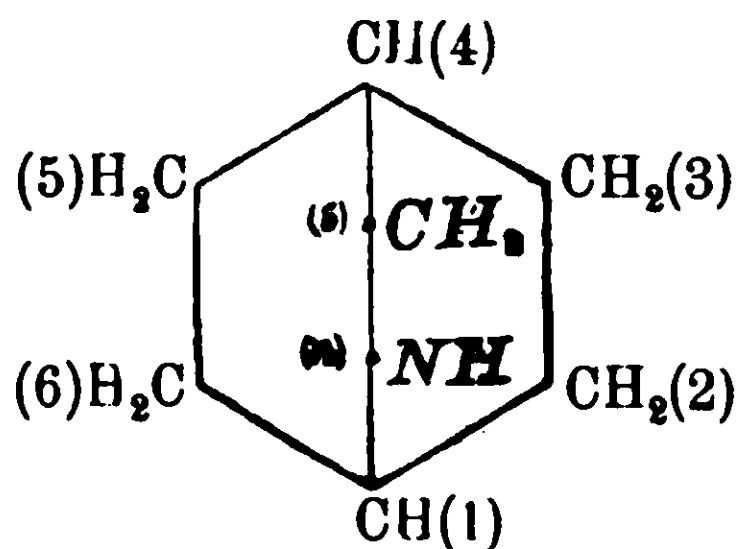
$$\begin{array}{lcl} & H & \\ H_2C_{(5)} & \text{—} C \text{—} & _{(3)\,(5)}CH_2 \\ \vert & (3)CH_2 & \vert \\ \vert \quad P & \vert & B \quad \vert \\ \vert & (2)CH_2 & \vert \\ HN \text{———} & C^{(1)\,(6)} & CH_2 \\ & H & \end{array}$$

Tropanina

[1] Berichte, vol. 23, pag. 1145.

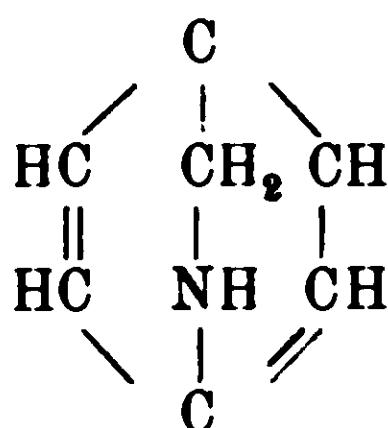
La formola della decaidrochinolina è la solita, quella della granatanina e della tropanina si possono derivare dalle ordinarie immaginando che la catena di atomi di carbonio inscritta nell'anello piridico, abbia eseguito una rotazione di 180°, disponendosi simmetricamente dall'altro lato degli atomi di carbonio comuni ai due nuclei, che sono rispettivamente 1, 2, 3 ed 1, 2, 3, 4:

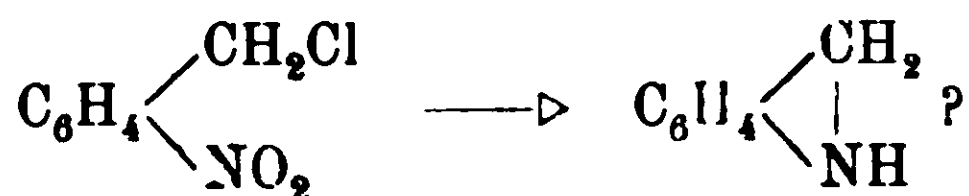
Granatanina

Tropanina

In questo modo le due ultime formolo perdono quel certo che di artificioso, che sembrano contenere se scritte nel modo ordinario, e diventano più facilmente comparabili a quella della decaidrochinolina, a cui sono strettamente collegate. Come si vede, si tratta semplicemente della coniugazione di due anelli esatomici nelle posizioni *orto*, *meta* e *para*, aventi perciò in comune due, tre o quattro atomi di carbonio.

La simmetria delle tre formolo è però ben diversa. Nell' anello della tropanina le posizioni 3 e 5 sono identiche tra di loro e così pure quelle 2 e 6; gli atomi di carbonio delle posizioni 2, 3 possono essere scambiati con quelli delle posizioni 5, 6; ciò dipende naturalmente dalla congiunzione dei due anelli in posizione *para*. La seguente formola della tropanina, che non è diversa dalle altre due, mette ancor meglio in evidenza questa simmetria:

Nell'anello della granatanina invece, come in quello chinolinico, tutte le posizioni sono differenti.

Queste diverse combinazioni che sono stabili negli anelli idrogenati, non lo sono sempre, a quanto sembra, negli anelli *aromatici;* alla chinolina non fanno riscontro due basi aromatiche derivanti dalla granatanina e dalla tropanina. Pare anzi, ad esempio, che il composto al quale corrisponderebbe la formola :

```
         C
      /  |  \
   HC   CH2  CH
   ||    |    |
   HC   NH   CH
      \  |  //
         C
```

non possa esistere; almeno è fuori di dubbio che la sostanza di questa composizione, che si forma per riduzione del *cloruro di paranitrobenzile* [1]; ha una costituzione diversa ed è un polimero della formola C_7H_7N.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\NO_2\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\|\\NH\end{matrix}\right. \;?$$

Una analoga costituzione sarebbe, secondo alcuni, da attribuirsi ai *chinoni*, ma è ben noto che questi corpi sono, a maggior ragione, da considerarsi quali dichetoni. Si può quindi concludere, che mentre nei composti binucleari aromatici la congiunzione dei due anelli, aventi in comune più atomi di carbonio, non può avvenire che in posizione *orto*, quando quello speciale complesso di legami, che costituisce la concatenazione *aromatica*, è rotto, qualunque combinazione diventa possibile.

In fine ci sia concesso di esprimere anche in questa occasione

[1] Vedi Thiele e Weil, Berichte **28**, pag. 1650. Il composto in parola ha, secondo questi autori, la formola $C_{18}H_{28}N_4$ e contiene due gruppi imminici (NH) e due gruppi amminici (NH_2).

i nostri ringraziamenti alla casa E. Merck di Darmstadt, senza il di cui cortese interessamento ed aiuto, nel procurarci il materiale necessario, queste ricerche non avrebbero potuto essere eseguite.

Sulla n-metiltroponina;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(Giunta il 18 aprile 1896).

Nella precedente Memoria abbiamo fatto vedere che era necessario, per una completa comparazione degli alcaloidi granatanici con quelli tropinici, preparare anche la metiltroponina, onde studiare il comportamento del suo jodometilato, il quale, per analogia col jodometilato di metilgranatonina, doveva scindersi per azione degli alcali in dimetilammina ed aldeide diidrobenzoica.

Ciò avviene realmente e nella presente Nota diamo la descrizione dettagliata delle esperienze che abbiamo fatto in proposito.

Trasformazione della n-metilgranatolina in n-metilgranatonina.

Prima di procedere allo studio della n-metiltropolina. abbiamo voluto vedere se era possibile effettuare la trasformazione suindicata nella serie granatanica, nella quale il composto chetonico, a cui si doveva arrivare, è l'alcaloide naturale, la ben nota metilgranatonina.

Per ossidare la metilgranatolina, ci siamo serviti di una mescolanza di acido solforico e bicromato potassico, composta analogamente a quella impiegata dal Beckmann (1) nelle corrispondenti ossidazioni nel gruppo della canfora. A questo scopo abbiamo riscaldato a b. m. a 50-55^0, per 5 ore, 1 gr. di alcaloide, trasformato in solfato, con 10 gr. della mescolanza del Beckmann. Il liquido acido venne indi sopra saturato con soda caustica ed estratto con etere. Il solvente lascia indietro per svaporamento una materia

(1) Liebig's Annalen der Chemie, vol. **250**, pag. 325.

oleosa, che però tosto si solidifica. Facendo cristallizzare il prodotto dall'etere petrolico, si separa in principio la base inalterata, dal punto di fusione 100°, dal liquido che resta indietro si ottiene però per svaporamento spontaneo una nuova separazione di cristalli, che fondono a 46° e sono identici con la metilgranatonina naturale. Per dimostrare più severamente l'avvenuta trasformazione, abbiamo preparato il *cloroaurato* tanto partendo dalla base naturale come da quella ottenuta per ossidazione ed abbiamo ottenuto lo stesso prodotto, un precipitato giallo, cristallino, che fonde scomponendosi a 162°.

L'ossidazione della metilgranatolina non avviene, come si vede in modo completo, perchè parte del prodotto impiegato resta inalterato; nè a migliorare il rendimento giova impiegare una maggiore quantità del miscuglio ossidante. Prendendo, ad esempio, la doppia quantità di quest'ultimo, si ottiene del pari un miscuglio delle due basi, se non che, così facendo, una parte di queste viene ulteriormente ossidata e va così perduta.

Trasformazione della n-metiltropolina in n-metiltroponina.

Noi abbiamo impiegato per 8 gr. di metiltropolina (tropina), trasformata in solfato, 80 gr. del detto miscuglio del Beckmann. L'operazione venne condotta in modo del tutto identico a quello testè descritto. Il prodotto, che si estrae con etere, dal liquido soprasaturato con soda caustica, è cristallino e perfettamente omogeneo.

Colla base tropinica l'ossidazione dà un rendimento assai soddisfacente, che corrisponde pressochè al teoretico. Per purificare il nuovo alcaloide lo si scioglie a caldo in etere petrolico, da cui si separa in aghi lunghi, privi di colore, che fondono a 42°, mentre la tropina naturale fonde a 62-63°. L'alcaloide chetonico differisce da questa, inoltre per la sua maggiore volatilità e per la sua deliquescenza. Se si lasciano alcuni cristalli di metiltroponina esposti all'aria, si convertono dopo una mezz'ora in altrettante gocciolotto, che dopo 24 ore sono del tutto scomparse. La tropina è molto meno volatile e non deliquescente sebbene sia igroscopica.

L'analisi conduce alla formola :

$$C_7H_{10}ON \cdot CH_3 .$$

I. 0,2096 gr. di sostanza dettero 0,5334 gr. di CO_2 e 0,1830 gr. di H_2O.

II. 0,2245 gr. di sostanza dettero 0,5677 gr. di CO_2 e 0,1944 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_8H_{13}NO$
	I.	II.	
C	69,40	68,96	69,06
H	9,70	9,62	9,35

La n-metilgranatolina è una base energica che forma sali bene caratterizzati. A noi non importava però farne uno studio completo, perchè, come s' è detto, il nostro scopo era soltanto quello di vedere se l' alcaloide chetonico della serie tropinica avesse un comportamento analogo a quello della serie granatanica.

Il *cloroaurato,* $C_8H_{13}NO . HAuCl_4$, è un precipitato giallo, cristallino, che fonde con decomposizione a 163°. Bollendolo in soluzione cloridrica, si riduce facilmente e noi lo abbiamo analizzato perciò senza farlo cristallizzare.

0,2724 gr. di sostanza dettero 0,1118 gr. di oro.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}NOAuCl_4$
Au	41,04	41,00

La *n-metiltroponinossima ,* $C_8H_{14}N_2O$, si ottiene come la corrispondente metilgranatoninossima, per azione della idrossilammina, a freddo, sulla base in soluzione alcalina. Noi abbiamo impiegato per 1 gr. della chetoammina , 2 gr. di idrossilammina , 2 gr. di carbonato sodico anidro e 10 cc. di acqua. Dopo qualche giorno abbiamo saturato il liquido con carbonato potassico ed estratto con etere. Il prodotto è solido e cristallizza dall'etere ordinario in prismi privi di colore , che a 115° incominciano a rammollirsi e fondono a 118-120°.

0,1686 gr. di prodotto dettero 26,6 cc. di azoto misurati a 14°,5 e 773 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}N_2O$
N	18,50	18,18

Scissione del jodometilato di n–metiltroponina.

Il jodometilato di metiltroponina, $C_7H_{10}ONCH_3 . CH_3J$, si ottiene facilmente trattando l'alcaloide con joduro di metile; per evitare un'azione troppo energica si opera in soluzione di alcool metilico a b. m. Noi abbiamo impiegato per 5 gr. di base 50 gr. di alcool metilico ed un eccesso, circa 10 gr. di joduro di metile; durante la ebollizione incomincia già a separarsi il prodotto, che si ottiene poi svaporando il solvente. Il jodometilato è solubile a caldo nell'acqua, da cui si deposita per raffreddamento in cristalli cubiformi privi di colore.

Scaldandolo con alcali caustici o con barite svolge abbondantemente un gaz di odore ammoniacale ma il prodotto nel tempo stesso si resinifica. Migliore risultato si ottiene coll'idrato corrispondente, ottenuto coll'ossido di argento. Così facendo oltre all'odore ammoniacale si avverte un odore pungente, che in pari tempo ricorda quello delle mandorle amare, ma anche in questo modo il liquido prende un colore bruno.

Noi abbiamo preferito scomporre il jodometilato con bicarbonato sodico. A tale scopo lo abbiamo impastato con un eccesso di bicarbonato mediante una conveniente quantità di acqua ed abbiamo distillato il tutto in una storta. Assieme all'acqua passa un olio del suindicato odore pungente, che ricorda in pari tempo quello dell'aldeide benzoica. Il distillato venne sottoposto ad una nuova distillazione in corrente di vapore acqueo, per liberare l'olio molto volatile, da una materia densa che resta indietro. Per separare poi il composto aldeidico dalla base che contemporaneamente si forma, il liquido venne saturato con acido cloridrico ed indi estratto con etere. La soluzione eterea, seccata con carbonato potassico anidro, dà per svaporamento un olio, che alla pressione ridotta di mm. 14, passa fra 70 e 72°.

Il prodotto ha la composizione di un'*aldeide diidrobenzoica,*

$$C_6H_7CHO ,$$

come lo dimostrano le seguenti analisi:

I. 0,1472 gr. di sostanza dettero 0,4103 gr. di CO_2 e 0,1007 gr. di H_2O.

II. 0,1320 gr. di sostanza dettero 0,3740 gr. di CO_2 e 0,0876 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per C_7H_8O
	I.	II.	
C	77,18	77,37	77,77
H	7,60	7,37	7,41

I suoi caratteri corrispondono perfettamente a quelli dell'aldeide diidrobenzoica, ottenuta da Einhorn ed Eichengrün [1] dal bibromuro di anidroecgonina (acido n-metil-5-6-bibromotropanin-1-carbonico). Il nostro prodotto è un olio senza colore, che all'aria facilmente ingiallisce, riduce prontamente la soluzione di argento ammoniacale; coll'acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-bruna. I suindicati autori danno quale punto di ebollizione dell'aldeide da essi ottenuta, 121-122° a 12 em.; noi abbiamo trovato per quella ora descritta a 124 mm. il punto di ebollizione 120-122°. Perciò è assai probabile che l'aldeide in cui si scompone il jodometilato di metiltroponina sia identica all'aldeide diidrobenzoica di Einhorn ed Eichengrün. La piccola quantità di prodotto da noi preparata non ci ha permesso di ottenere l'idrazone allo stato di sufficiente purezza; del resto questo composto, che è assai facilmente alterabile, non ci è sembrato troppo adatto per stabilire l'identità delle due sostanze.

Ci restava ancora ad accertare la natura della base, che si forma assieme alla diidrobenzaldeide. Per fare ciò abbiamo convertito parte del sale, ottenuto per svaporamento del sopra accennato liquido acquoso acidificato con acido cloridrico nel cloroplatinato ed abbiamo ottenuto i prismi caratteristici a noi ben noti del sale di *dimetilammina;* cristallizzati dall'acqua, fondevano a 212°.

La seguente analisi ne confermò l'identità:

0,2852 gr. di cloroplatinato dettero 0,1109 di platino.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $[(CH_3)_2NH]_2H_2PtCl_6$
Pt	38,88	38,91

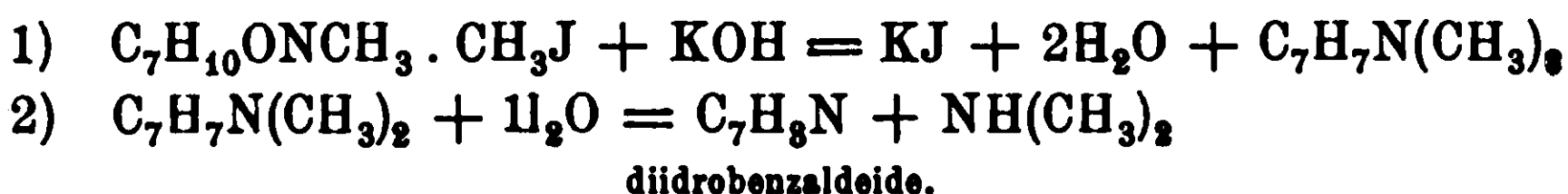
[1] Berichte vol. 23, pag. 2880; vedi inoltre Einhorn ibid., vol. 26, pag. 451.

La scissione del jodometilato di metiltroponina è, come si vede, perfettamente analoga a quella del jodometilato di metilgranatonina, come noi avevamo preveduto. In entrambe le reazioni è da ammettersi che l'ossigeno chetonico dell'alcaloide si elimini durante la scomposizione in forma di acqua; le basi terziare risultante danno poi rispettivamente l'aldeide diidrobenzoica ed il granatone, analogamente a quanto fanno i jodometilati di metiltropenina e metilgranatenina, che scindono in dimetilammina e rispettivamente in aldeide tetraidrobenzoica e granatale.

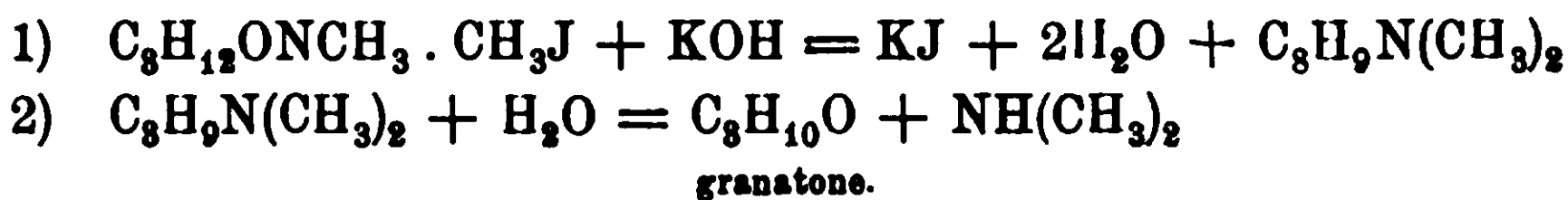
Sebbene per ora non sia possibile dare delle reazioni da noi studiate una interpretazione esauriente, pure riserbandoci ulteriori studî in proposito, crediamo che le seguenti uguaglianze, possano servire a rappresentare schematicamente i due processi.

Pel jodometilato di metiltroponina si avrebbero le due fasi :

1) $C_7H_{10}ONCH_3 . CH_3J + KOH = KJ + 2H_2O + C_7H_7N(CH_3)_2$

2) $C_7H_7N(CH_3)_2 + H_2O = C_7H_8N + NH(CH_3)_2$
diidrobenzaldeide.

ed analogamente pel jodometilato di metilgranatonina :

1) $C_8H_{12}ONCH_3 . CH_3J + KOH = KJ + 2H_2O + C_8H_9N(CH_3)_2$

2) $C_8H_9N(CH_3)_2 + H_2O = C_8H_{10}O + NH(CH_3)_2$
granatone.

Il presente ed il precedente lavoro erano completamente terminati e pronti per la pubblicazione ([1]), quando ci giunse il 3° fascicolo dei Berichte della Società chimica tedesca, comparso il 24 febbraio p. p., in cui è contenuta una Nota ([2]) di R. Willstätter, ohe tratta appunto della trasformazione della *tropina* nel chetone da noi descritte nella precedente Nota, Le ricerche nostre e quelle del Willstätter sono state fatte contemporaneamente; sebbene come risulta dalla precedente Memoria, noi non abbiamo preparata la metiltroponina, che per comparare il suo comportamento a quello

([1]) Vedi io proposito una Nota riassuntiva presenta alla R. Accademia dei Lincei il 16 febb. p p. — (Rendiconti, serie V, vol. 5°, pag. 101).

([2]) Berichte voi. 29, pag. 393.

della metilgranatonina, per cui lo studio della prima non ha avuto per noi che un interesse secondario, pure abbiamo creduto opportuno pubblicare per esteso i risultati delle nostre esperienze in proposito. Comparando il lavoro del dottor Willstätter col nostro, si trova che i nostri risultati concordano in modo soddisfacente coi suoi. Per la base chetonica, che egli chiama *tropinone*, egli dà lo stesso punto di fusione 41-42°, sebbene non abbia potuto fare cristallizzare il suo prodotto da nessun solvente, mentre, come abbiamo detto, la metiltroponina (da noi così chiamata) si separa facilmente dall'etere petrolico in lunghi aghi, privi di colore. Il nostro prodotto a freddo non ha nessun odore, mentre egli parla d'un odore basico intenso; il punto di fusione del cloroaurato 160-170° concorda pure colle nostre osservazioni, il nostro prodotto fondeva con decomposizione a 163°. Per l'ossima invece c'è una notevole differenza: egli dà per punto di fusione 111-112°, noi abbiamo trvato invece 118-120°.

Il dottor Willstätter ha preferito scomporre l'idrato di dimetiltroponinammonio invece del corrispondente jodometilato ed a quanto sembra con risultati migliori dei nostri, perchè in questo modo i rendimenti sono più soddisfacenti. Egli naturalmente ha trovato, come noi, che nella scissione si forma dimetilammina e la diidrobenzaldeide.

La ricerca del dottor Willstätter è assai più dettagliata ed esauriente della nostra perchè, come s'è detto, noi non avevamo lo scopo di fare uno studio completo sulla metiltroponina, ma soltanto di vedere se il jodometilato della base chetonica nella serie della tropanina aveva un comportamento analogo, operando in condizioni possibilmente identiche, a quello della metilgranatonina. Per questa ragione noi abbiamo preferito scomporre il jodometilato con un alcali invece di scindere direttamente l'idrato corrispondente.

Per i motivi qui indicati ed anche per altri, che i chimici italiani facilmente comprenderanno, noi abbiamo eseguito tutta la ricerca con 20 gr. di *tropina*, mentre il nostro fortunato ed involontario collaboratore parla, in una Nota a pie' di pagina, d'avere distillato in una volta 60 gr. della *base chetonica!*

Bologna, 16 febbraio — 6 marzo 1896.

Contribuzione allo studio dei prodotti siderurgici;

nota di G. GIORGIS ed U. ALVISI.

(Giunta il 18 aprile 1896).

Nella rivista tecnina L'Industria (n. 47 e 52, annata 1895 e 2, 6, 7 annata 1896) è apparso uno studio intitolato " Di alcuni casi singolari e di alcune questioni relative all'acciaio dolce per costruzioni metalliche „ dell'ing. G. B. Biadego V. Direttore delle Costruzioni della S. F. M. L'autore uno dei più distinti ingegneri italiani tratta il soggetto con quella perizia che gli viene dai seri studi fatti sull'argomento e dalla pratica grandissima e giunge a delle conclusicni tecniche interessantissime.

Noi che ci siamo occupati della parte chimica dello studio succitato, accogliendo con piacere l'occasione che ci si presentava di poter fare il paragone dei risultati delle nostre ricerche con quelli pratici di resistenza e *massime di lavorazione;* pur convenendo completamente in quanto in esso, egli ha detto : non crediamo inutile di fargli seguire le osservazioni seguenti il cui scopo è quello di illustrare più dettagliatamente detta parte.

Dell'influenza della composizione chimica degli acciai; sulle loro proprietà meccaniche hanno fatto oggetto dei loro studi Fremy, Lechatelier, Hadfield, Hempel, Caron, Osmond, Ledebur ecc. ecc. e quantunque la via percorsa sia larga e feconda di buoni risultati noi siamo ancora ben lungi dall' avere delle cognizioni sicure in proposito.

Noi opiniamo perciò che sia un' utile contribuzione alla risoluzione del problema, il far conoscere i risultati delle ricerche che si vanno man mano istituendo; anche che queste non siano per se stesse molto interessanti e non se ne possa trarre delle conseguenze immediate; persuasi como siamo che solo dallo studio di moltissimi casi particolari e dal confronto dei risultati di essi, si possano trarre delle utili e serie deduzioni.

A tale concetto infatti si informarono sia riguardo all'argomento di cui sopra: che agli altri affini i tecnici cho ne discussero all'Esposizione di Chicago ed alla conferenza internazionale per l' unificazione dei metodi di prova dei materiali da costruzione, tenutasi

a Zurigo nel Settembre 1895, per iniziativa dell' Illustre Prof. Tetmajer di quel politecnico; la cui fama e competenza è universalmente accettata.

Ciò premesso, senz'altro entriamo in argomento.

Benchè non sia scopo del presente lavoro il discutere sui me todi che si usano per la determinazione dei singoli componenti di un prodotto siderurgico, crediamo tuttavia utile di dire quali sono le ragioni che ci hanno fatto preferire quelli da noi impiegati.

Preparazione del campione. — Al campione veniva tolta la pelle di laminazione, poi si otteneva in scaglia fino al tornio, operando con tutte le cautele perchè non vi capitassero impurezze e preferendo le parti che erano situate in prossimità della superficie di rottura dei provini.

Trattandosi di determinare sostanze contenute in generale in piccola quantità, abbiamo adoperato sempre per tutti i saggi, da otto a dieci grammi di materiale.

Dosamento del carbonio totale. — Ci siamo limitati a dosare il carbonio totale e visto che il *percentuale di esso era assai basso trattandosi di acciai dolci* non ci siamo curati di distinguere le diverse specie (carbonio di tempera, di ricottura di carburo, e grafite) tantopiù che trattandosi di ferri lavorati, osserva giustamente il Ledebur ([1]) esse variano assai e sono funzione della lavorazione, della temperatura a cui furono assoggettati, ecc. ecc.

Di tutti i metodi proposti noi abbiamo usato quello per mezzo del quale si ha la soluzione dell' acciaio coi sali di rame. È noto che Berzelius ([2]) consigliò per il primo di trattare a freddo il prodotto siderurgico con una soluzione ad equivalenti eguali di solfato di rame e cloruro di sodio o meglio con una soluzione di cloruro ramico priva di acido cloridrico libero.

Egli poi discioglieva il rame che si deponeva nell' acido cloridrico.

Pearse ([3]) e Creath ([4]) consigliarono di adoperare il cloruro doppio

([1]) A. Ledebur, " Sur la dénomination des differentes formes de Carbonio dans les fera Carburés ". Bull. de la Soc. de encouragement pour l'industrie nationale—Settembre 1893, pag. 665.

([2]) Berzelius, " Traité de Chimie ".

([3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 641.

([4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. XVI, 501.

di rame e di ammonio che rende più facile la soluzione del ferro: Ullgren ([1]) invece ed Eliot ([2]) propongono di trattare il prodotto siderurgico con una soluzione di 1 p. di solfato di rame in 5 p. di acqua; volendo ridisciogliere il rame depostosi, lo trattano con acido cloridrico e cloruro ramico. Noi ci siamo attenuti a questo metodo benchè in tal caso la soluzione del ferro avvenga più lentamente, che non col cloruro doppio di rame e di ammonio.

Trattasi anzitutto di una lentezza relativa poichè si può essere sicuri che dopo 48 ore al massimo si ha la soluzione completa che talora avviene anche in 24 ore; ma in questo caso si evita sempre la formazione di sali basici, mentre col cloruro di rame e di ammonio essi si formano subito ed in grande quantità, rendendo difficile la filtrazione ed il lavaggio.

A ciò principalmente si deve se noi abbiamo preferito l'impiego del solfato di rame. Il Ledebur ([3]) in uno studio recentissimo osserva che operando in ispecie a caldo si hanno delle perdite anche se il solfato di rame fu prima saturato con potassa, fino ad avere un precipitato permanente e quindi decantato; perchè si ha la formazione di idrocarburi volatili ed egli consiglia il modo di ovviare a quest'inconveniente.

Già H. Habn ([4]) aveva osservato che trattando il ferro col cloruro di rame, trovandosi il rame a contatto del ferro non ancora attaccato formavasi una coppia e sviluppavasi un po' di idrogeno contenente del carburo di idrogeno. Ma Buchner osserva che purchè il cloruro ramico sia privo di acido libero, tali perdite di carbonio sono insensibili alla bilancia; tuttavia noi non vogliamo affatto mettere in dubbio le osservazioni succitate del Ledebur tantopiù che nel caso del solfato di rame la coppia ferro-rame funzionerebbe un tempo molto più lungo; facciamo soltanto osservare che egli stesso ammette che queste perdite sono assai piccole pur non essendo insensibili alla bilancia, e saranno poi state piccolissime nel

([1]) Aon. d. Chem. u. Pharm. CXXIV, 59.

([2]) Journ. of the Chem. Soc. VII, 182.

([3]) Ledebur, " Etude sur la valour des méthodes les plus usitées pour la dusage du carbone dans le fer ". Bulletio de la Société d'encouragemeot pour l'industrie nationale. Mars 1895, pag. 266.

([4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. IV, 210.

caso nostro in cui il percentuale del carbonio è al massimo eguale il 0,2520 nel campione più carburato.

Ecco precisamente come il metodo veniva da noi praticato: In un matraccio si ponevano circa 250 cc. di soluzione al 20 % di solfato ramico neutralizzato preventivamente con potassa, vi si introducevano poi circa 10 gr. di tornitura d'acciaio da analizzarsi, scaldando leggermente a bagno maria, se la temperatura dell'ambiente era troppo bassa.

Quando l'attacco era avvenuto completamente si filtrava alla pompa su amianto lavato e calcinato, in un tubo del diametro di 12 a 15 mm. strozzato in fondo, in modo da adattarvi un cono di platino e si raccoglieva così il carbonio ed il rame metallico depostovi; si metteva in stufa e si essiccava a temperatura non superiore a 80°.

Si introduceva il miscuglio in una canna di vetro con cromato di piombo e si faceva la combustione in corrente di ossigeno. Noi non abbiamo mai praticato di ridisciogliere il rame depostosi, perchè facendo la combustione era perfettamente inutile, anzi il rame venendosi a trovare finamente commisto al carbone; dopo essersi ossidato ne poteva facilitare la combustione. D'altra parte poi non è dimostrato che disciogliendo il rame in acido cloridrico; non si abbiano delle perdite in carbonio, anzi a parer nostro non sarebbe irragionevole il dubitarne.

Dosamento del silicio. — Si scioglieva la tornitura di acciaio nell'acido nitrico densità 1,2 a piccole quantità per volta avvertendo di non aggiungerne finchè fosse terminata la soluzione delle successive porzioni, allo scopo di evitare il riscaldamento del liquido.

Terminata la reazione si evaporava a bagno maria fino a consistenza pastosa, si essiccava in stufa a 105-110° per 4 o 5 giorni. Si riprendeva con acido cloridrico e qualche goccia di acido nitrico riscaldando, si diluiva con acqua, si lasciava deporre l'anidride silicica, si filtrava e si dosava. S'intende che per prove qualitative si era sicuri che l'acciaio non conteneva titanio ecc.; d'altra parte poi si esperimentava l'azione dell'acido fluoridrico gazoso sul residuo che si aveva nel crogiuolo.

Dosamento dello zolfo e del fosforo.—Abbiamo seguito il metodo proposto dal Gintl [1] in tutto, operando però a freddo, cosa che

[1] Zeitschr. f. analyt. Chem. VII, 428.

richiedeva un po' di tempo; ma ci premuniva contro l'inconveniente che diremo in seguito.

In una soluzione concentrata di cloruro ferrico esente da solfati e fosfati mettevamo la tornitura di acciaio; nelle proporzioni di 1 gr. di acciaio per 20 cc. di soluzione di cloruro ferrico avendo cura di agitare sovente, la reazione era finita dopo 4 o 5 giorni e si poteva filtrare. Il Gintl raccomanda di lavare in fretta ciò che riesce assai difficile per la formazione che si ha di sali basici; per cui già il Meincke [1] aveva proposto di sostituire al cloruro ferrico il ramico. Si essicca a 50-60° e si fa la fusione con carbonato e nitrato potassico. A proposito il Richter [2] ha fatto notare che il sesquiossido di ferro che resta indisciolto trattando poi la massa fusa con acqua, può ritenere dell' acido fosforico ed è quindi bene accertarsi di ciò ripetendo la determinazione dell'acido fosforico, nella soluzione nitrica della sostanza insolubile nell'acqua, tenendo poi conto dei risultati che devono sommarsi a quelli ottenuti della soluzione acquosa.

Avendo avuto occasione di praticare questo metodo durante la stagione estiva, ci accorgemmo che la reazione avveniva più energicamente e notammo lo sviluppo di idrogeno fosforato che si rendeva manifesto all'odore. Per meglio assicurarci della cosa si cercò di raccogliere il gas facendolo gorgogliare in acido nitrico concentrato per molto tempo, coll' aiuto di un aspiratore. Tirando a secco a bagno maria per cacciare la maggior parte dell' acido e trattando con molibdato ammonico si aveva la reazione dell'acido fosforico. Nello stesso liquido si trovò pure la presenza dell'acido solforico però in quantità minore. Noi constatammo allora che il liquido aveva la temperatura di circa 22°; ripetendo però nella stagione più fredda l'esperienza e precisamente in epoca in cui il liquido aveva una temperatura di circa 12° il fenomeno si ripetè tanto per l'acido fosforico che pel solforico, in quantità però minori. Per di più durante l'essiccamento del filtro benchè avessimo la precauzione di non alzare la temperatura al disopra del 50-60° noi abbiamo talvolta sentito l' odore di anidride solforosa. Dietro di ciò noi ci siamo serviti pel fosforo del metodo di Stockmann [3].

(1) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 280.
(2) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 370.
(3) Fresenius, " Analyse Quant. „, 948. Anno 1885.

quanto allo zolfo noi pur servendoci del metodo di Gintl, abbiamo avuto cura di raffreddare il liquido dorante la soluzione dell'acciaio e abbiamo poi essiccato il filtro, prima all'aria libera e poi nella stufa alla temperatura di 40°; stiamo però provando i metodi migliori per la sua determinazione per sceglierne uno con cui sostituirlo nei lavori succesivi.

Il manganese si dosò col metodo di Volhard [1].

Gli acciai analizzati sono in numero di sedici di cui riportiamo le analisi rei quadro seguente. Per maggior chiarezza facciamo osservare, che in esso noi abbiamo nella prima colonna, designati i campioni in ordine progressivo coi numeri romani, mettendo loro a lato nella seconda colonna rispettivamente l'indice con cui li disegna il Biadego, nel suo studio nella Rivista l'Industria.

I campioni I, II, III appartengono ad un stesso cantonale 90-90-9 e furono prelevati l'I ed il III dai bordi delle ali ed il II dal nucleo dell'angolo a costola. Il IV appartiene ad un cantonale 90-90-10, il V ad un cantonale 70-70-8, il VI ad un ferro piatto 150-6; ed il VII ad un cantonale 95-95-10. Degli altri l'VIII, il IX ed il X provengono da un cantonale 100-100-10 e furono presi l'VIII in corrispondenza del bordo, il X in corrispondenza all'angolo ed il IX intermedio fra di essi. Infine l'XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI facevano parte di una lamiera 400-10 e furono presi, tre, cioè l'XI, XII e XIII nel senso longitudinale della lamiera ossia l'XI dal bordo di essa, il XIII in corrispondenza al suo asse longitudinale ed il XII intermedio fra i due primi; il XIV, XV e XVI poi, l'uno di seguito all'altro dall'estremità della lamiera in senso trasversale. Giova ancora notare che i primi sei campioni furono ottenuti col processo Martin Siemens basico; mentre gli altri invece col processo Thomas.

Vogliamo subito far notare la grande purezza degli acciai ottenuti col processo Thomas per quello che riguarda lo zolfo; il percentuale di esso infatti appena per uno di questi prodotti (XII) ha raggiunto il 0,076 mentre poi nella pluralità dei casi si è sempre stati molto al disotto raggiungendo un minimo di 0,028. Gli acciai invece ottenuti col processo Martin-Siemens basico hanno tutti un

[1] Volhard, " Determinazione del manganese per mezzo del permanganato potassico ". Liebig's Ann. voi. 198, 318.

percentuale in solfo molto più elevato, appena per uno infatti esso è di 0,069; negli altri è assai maggiore, fino a raggiungere il 0,182-0,185.

La stessa osservazione, ma più limitatamente si può fare per il fosforo ed il silicio. Non vogliamo con ciò giungere alla conclusione della superiorità dell'uno sull'altro processo, per far ciò bisognerebbe prima constatare il fatto in un gran numero di campioni ed essere poi sicuri che i processi siano ben praticati.

L'Ing. Bladego nel suo studio succitato, fa notare a proposito dei tre primi campioni il fenomeno della liquidazione o segregazione, basta dare uno sguardo al quadro sopra riportato perchè tosto si veda, che questa osservazione può estendersi a tutti gli altri acciai, in maggiore o minore proporzione.

I risultati delle prove di resistenza che egli riporta sono per tutti gli acciai buonissimi, contrariamente a ciò però i tre primi campioni si comportarono invece molto male praticamente; onde a proposito di essi egli soggiunge: " Dal confronto dei risultati qui " sopra riportati emerge all'evidenza che le prove di rottura per " la trazione e l'*analisi chimica* non avrebbero offerto un'*adeguata* " *prova* della pessima qualità di questo materiale, se non l'aves- " sero data completa le prove di lavorazione. La conclusione che " si deve trarre da ciò a nostro avviso è questa che nel collaudo " del materiale non bisogna fidarsi dei *soli* risultati delle dette " prove di rottura e dell'analisi chimica, ma che occorre assoluta- " mente associarvi quelle di lavorazione ".

L'osservazione è giusta tantopiù che scopo principale dell'autore è di avere delle norme sperimentali pei collaudi. Ci si permetta però di far osservare che in questo caso l'analisi chimica ci permetteva *fino ad un certo punto*, di prevedere ciò che le prove di lavorazione hanno svelato.

I percentuali dello solfo e del silicio nel primo campione e massime poi quelli dello solfo nel II e III ci danno indicazioni circa la cattiva qualità dell'acciaio, tanto Fremy che Ledebur ecc. ecc. essendo concordi nel doversi rifiutare un acciaio quando contenga più dell'1 per $^0/_0$ di solfo ed il Ledebur soggiungendo anzi [1] che l'acciaio col 0,02 di solfo già comincia a diventare roverino.

[1] " Manuel de la Metallurgie du fer ", Tomo I, 328. Tomo II, 217.

			Carbonio totale		Fosforo	
				Media		Med
Cantonale 90-90-9	I	1	0,2041 0,1909	0,197	0,0131 0,0176	0,015
	II	2	0,1984 0,2263	0,212	0,0460 0,0360	0,04
	III	3	0,1812 0,1916	0,186	0,0139 —	0,014
Cantonale 90-90-10	IV	*a*	0,2498 0,2520	0,251	traccio traccie	trac
Cantonale 70-70-8	V	*b*	0,1854 0,1909	0,188	0,0043 non eseguita quantitativamente	0,00
Ferro piatto 150-6	VI	*c*	0,1876 0,1900	0,189	traccio traccie	tracc
Cantonale 95-95-10	VII	*d*	0,1260 0,1230	0,125	0,000 0,000	0,00
Cantonale 100-100-10	VIII	1	0,1478 0,1527	0,1502	0,0189 —	0,015
	IX	2	0,1663 0,1639	0,1651	0,0251 —	0,025
	X	3	0,1614 0,1604	0,1609	0,0234 —	0,023
Lamina 400-10	XI	4	0,0660 0,0654	0,0657	0,0306 —	0,030
	XII	5	0,0581 0,0573	0,0577	0,0056 —	0,005
	XIII	6	0,0638 0,0562	0,0600	0,0433 —	0,04
	VIX	7	0,0474 0,0490	0,0482	0,0251 —	0,025
	XV	8	0,0605 0,0632	0,0618	0,0341 —	0,034
	XVI	9	0,0676 0,0660	0,0668	0,0251 —	0,025

Solfo		Silicio		Manganese	
	Media		Media		Media
0,0853 0,0876	0,086	0,1407 0,1379	0,139	0,566 —	0,566
0,1092 0,1308	0,120	0,0482 0,0466	0,047	0,800 —	0,800
0,1902 0,1744	0,182	0,0625 0,0676	0,065	0,536 —	0,536
0,0688 0,0693	0,069	0,0168 0,0172	0,017	0,426 —	0,426
,1850 ,1847	0,185	0,0620 0,0602	0,061	0,660 —	0,660
0,1220 0,1160	0,119	0,0023 0,0018	0,002	0,640 —	0,640
0,0751 ,0777	0,076	0,0032 0,0014	0,003	0,825 —	0,825
0,028 —	0,028	0,0009 —	0,009	0,4950 0,4675	0,4812
on fu erminato	—	0,0009 —	0,0009	0,3570 0,3520	0,3545
,040 —	0,040	0,0028 —	0,0028	0,26[illegible]8 0,2750	0,2704
,032 —	0,032	0,0009 —	0,0009	0,2475 0,2658	0,25[illegible]6
0,031 —	0,031	0,0018 —	0,0018	0,4290 0,4290	0,4290
on fu erminato	non fu determinato	0,0047 —	0,0047	0,1833 0,1833	0,1833
,048 —	0,048	0,0019 0,0018	0,0014	0,1[illegible]65 0,1466	0,1511
0,029 —	0,029	0,0009 —	0,0019	0,2475 —	0,2475
0,030 —	0,030	0,0019 —	0,0009	0,3960 0,4015	0,3987

Vero è che il Ledebur stesso fa notare che quando l'acciaio contiene il 0,7 di Mn. si possono anche tollerare quantità maggiori di solfo; ciò che osserva anche il Biadego a proposito dell'acciaio 70-70-8 (V) di cui riparleremo or ora; ma qui massime nel campione III lo solfo arriva a 0,182 ed il manganese solamente a 0,536 e per di più vi si aggiunge, come si disse sopra l'azione del silicio ed infine il fenomeno della liquidazione vi e molto accentuato e ciò certo non depone in favore della sua omogenità.

Abbiamo detto sopra che l'analisi chimica poteva far prevedere la cattiva qualità di quest' acciaio *fino ad un certo punto* e non l'abbiamo detto a caso poichè in realtà l'acciaio era di qualità talmente cattiva, quale certo colla sola scorta dell'analisi chimica non si sarebbe potuto nonchè prevedere, anche semplicemente dubitare.

E per quanto si riflette alio solfo noi abbiamo d' altra parte l'acciaio succitato 70-70-8 (V) che contiene 0,185 $^0/_0$ di esso e che pure diede alla prova di tempera e di apertura delle ali fino a 180^0 dei risultati splendidi : vero è che come giustamente fa notare il Biadego stesso, si può qui invocare l'azione del manganese di cui contiene il 0,660 $^0/_0$.

Conveniamo poi completamente coll'autore nell'altra osservazione che egli fa circa il danno che può recare una lavorazione impropria ed il caso che a proposito egli cita di un acciaio , da noi pure analizzato e che ci diede i risultati seguenti :

C	0,075
Ph	0,024
S	0,025

cioè di un metallo ottimo per questo lato sotto tutti i rapporti e che pure diede cattivi risultati perchè inavvertentemente era stato dopo forato al ponzone, piegato senza che i fori fossero allargati al trapano.

L'acciaio 90-90-10 (IV) benchè contenga 0,251 $^0/_0$ di carbonio è risultato abbastanza dolce e subì bene la lavorazione e ciò secondo noi si spiega se si pone mente alla sua purezza per quel che riguarda il fosforo, che renderebbe il metallo fragile, al silicio che lo renderebbe duro ed alle dosi non troppo forti di solfo e le stesse ragioni militano in favore del 150-6 (VI) che è purissimo

per il fosforo ed il silicio e che pur contenendo un percentuale piuttosto elevato di solfo; l'azione di esso si può ritenere attutita dal manganese il cui percentuale è piuttosto alto.

Prima di finire vogliamo richiamare l'attenzione su quanto l'A. dice a proposito dell'applicazione della formola proposta da Hans F. Iüptner von Ionstorff (1) che dà lo sforzo di rottura per cq. di un acciaio in funzione dei tenori di C, Mn, Si; attribuendo ad essi un'influenza in rapporto ai pesi atomici di questi elementi.

La formola è la seguente :

$$\frac{\beta'}{z} = 2{,}50 + \frac{2}{3}C = \frac{2}{7}Si + \frac{1}{7}Mn$$

in cui C, Si ed Mn sono i tenori rispettivi moltiplicati per dieci.

Il Biadego fa a proposito di essa pur sempre ritenendola una formola empirica delle considerazioni utilissime che certo saranno molto apprezzate dai tecnici; ci si permetta di aggiungerne qualcuna da parte nostra.

F. Osmond (2) studiò le trasformazioni allotropiche del ferro e l'influenza dei corpi estranei in lega con esso; su queste trasformazioni: W. C. Roberts-Austen (3) poi studiando l'effetto prodotto sulle proprietà meccaniche dell' oro per addizione di uno stesso peso (0,20 $^0/_0$ circa) di diciassette metalli estranei, scoprì una relazione fra i risultati ottenuti e la posizione dei metalli in lega nella classificazione periodica.

Ritornando sull'argomento l'Osmond (4) comparando le sue esperienze colla scorta delle idee emesse dal Roberts-Austen ne trae che quando il ferro è fuso gli elementi a volume atomico meno elevato del ferro tendono a mantenerlo allo stato molecolare particolare che ha il volume atomico minore che egli chiama ferro *duro* β in altri termini *sono gli equivalenti di una tempera più o meno forte.* Al contrario quelli a volume atomico superiore tendono

(1) " Besiehungen zwiscben Zerreissfestigkeit und chemischer Zusammensetzang von Eisen and Stahl „. Leipzig 1895.

(2) Comptes rendas seanees 26 Octobre et 6 Decembre 1886 - 4 Avril 1887 e 8 Fevrier 1890.

(3) Philos. Trans. roy. Soc. London t. CLXXIX, pag. 889 - 859, 1888.

(4) Comptes rendas vol. CX, 846. An. 1890.

a mantenere il ferro allo stato molecolare che ha il volume atomico maggiore e che egli chiama *ferro dolce* α: anzi a farlo passare da β ad α: questi elementi cioè agirebbero nello stesso senso della ricottura.

Noi opiniamo perciò che si avrebbe una formola più generale sostituendo al concetto del peso atomico su cui si fonda quella del Iùptner quello del volume atomico che è più generale.

All'introduzione del concetto tanto del peso che del volume atomico in questa questione sono contrari i risultati degli studi di Lechatelier che crede che l'azione deleteria degli elementi è dovuta alla formazione di composti fusibili, mentre gli elementi capaci di formare composti infusibili rinforzano e migliorano la sua grana. Ma forse la contraddizione si potrebbe eliminare tenendo conto dell'influenza che ha il volume atomico sulle fusibilità degli elementi.

Del resto Roberts-Austen [1] crede che ciò non impedisca agli elementi di agire secondo la legge periodica, anzi contrariamente al parere di Lechatelier dietro i suoi lavori e quelli di Heycok e Neville egli opina che gli elementi aggiunti in piccola quantità alle masse metalliche si comportano come farebbero i gaz, e restino liberi.

Resta ad esaminare egli conclude sino a che punto un'impurità si combina alla massa metallica ad alta temperatura e quale deve essere la quantità di questa impurità perchè essa possa perdere la sua individualità.

E qui facciamo punto non essendo scopo di questo lavoro il discutere questa questione, nè potendolo fare per mancanza dei dati necessari.

Roma. Laboratorio di Chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola d'applicasione per gl'ingegneri.

---

[1] W. Roberts-Austen, " Les alliages „ Bull. de la Société pour l'encouragement de l'industrie national. Settembre 1898, 644.

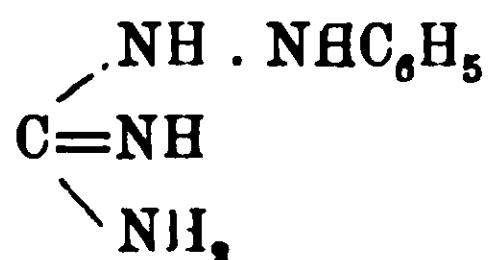
Ricerche sulla guanidina.

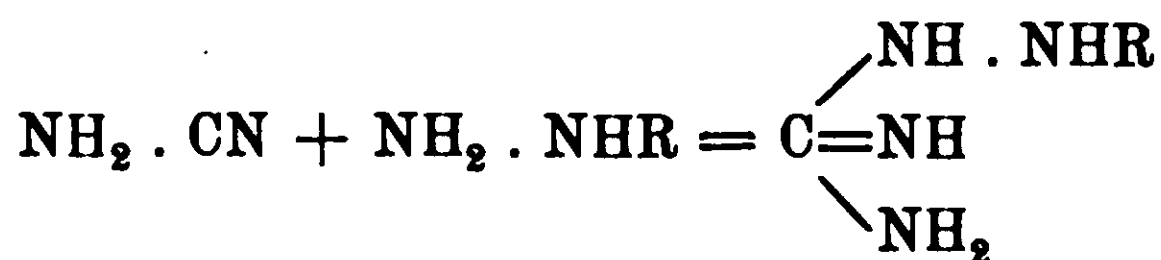
V. Nuovi derivati dell'amidoguanidina;

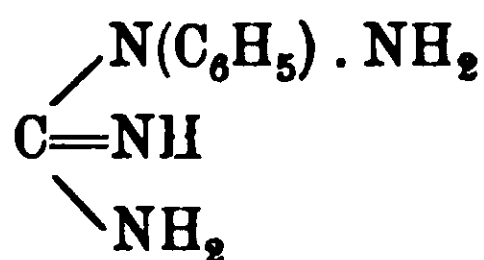
di GUIDO PELLIZZARI.

(*Giunta il 24 aprile 1896*).

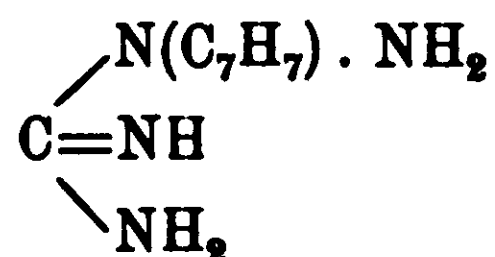
In una nota pubblicata nella Gazz. chim. ital. XXI, parte I, p. 330 descrissi la reazione fra la cianamide e il cloridrato di fenilidrazina colla quale ottenni la fenilamidoguanidina *(anilguanidina)*

$$C \begin{cases} NH \, . \, NHC_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

In collaborazione poi col dott. Cuneo fu generalizzata questa reazione per la sintesi dell' amidoguanidina e di molti suoi derivati ([1]) e colle idrazine primarie resultò che i composti descritti si formano per addizione della cianamide al gruppo (NH_2) dell'idrazina secondo la seguente equazione :

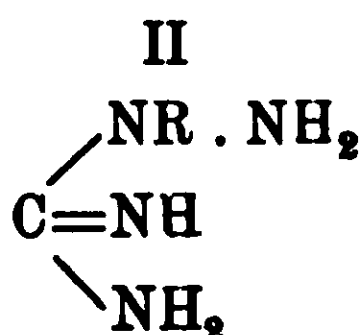
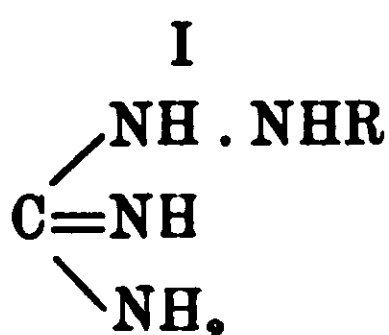
$$NH_2 \, . \, CN + NH_2 \, . \, NHR = C \begin{cases} NH \, . \, NHR \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Nella citata mia prima comunicazione dissi che il rendimento del cloridrato di fenilamidoguanidina era soltanto del 50 p. $^0/_0$ del teoretico ed aggiunsi che separato questo, rimaneva un liquido sciropposo, il quale contiene il cloridrato di un'altra base. Dapprima, una quantità di tentativi fatti allo scopo di studiare questa seconda porzione del prodotto furono infruttuosi, ma poi guidato dal concetto che si potesse trattare di un isomero formatosi per addizione della cianamide in posizione α colla fenilidrazina sono riuscito a separare la nuova base che chiamerò *amidofenilguanidina*

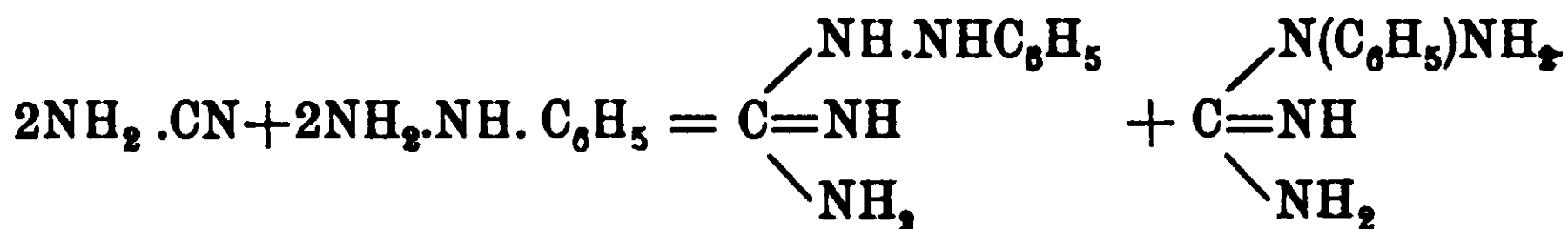
$$C \begin{cases} N(C_6H_5) \, . \, NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

([1]) Pellizzari e Cuneo, " Amidoguanidina e suoi derivati alchilici ". Gazz. chim. it. XXIV, parte, I, pag. 450.

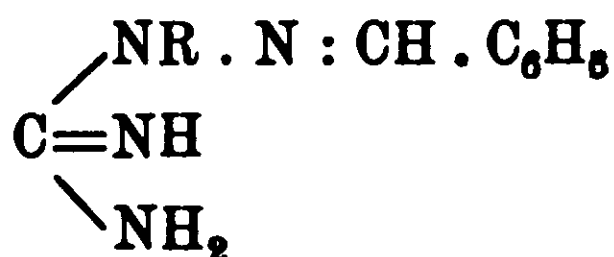
Così anche nel prodotto della reazione fra la cianamide e il cloridrato p-tolilidrazina, separato che sia il cloridrato di *p-tolilamidoguanidina* poco solubile, rimane nella parte sciropposa incristallizzabile il cloridrato di *amido-p-tolilguanidina*

$$C\begin{cases} N(C_7H_7) . NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Il metodo di separazione di questi nuovi derivati dell'amidoguanidina consiste nel formare coll'aldeide benzoica il composto benlidenico precipitandolo poi allo stato di nitrato.

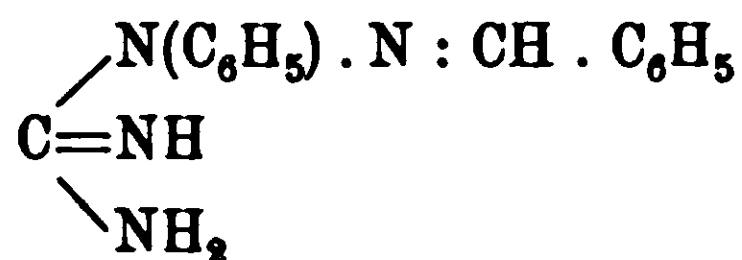
La reazione della cianamide colle idrazine primarie acquista così una maggiore importanza, giacchè dà luogo contemporaneamente a due differenti tipi di derivati dell'amidoguanidina

$$\text{I} \quad C\begin{cases} NH . NHR \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} \qquad \text{II} \quad C\begin{cases} NR . NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Per la reazione col cloridrato di fenilidrazina, benchè non abbia potuto constatarlo con grande esattezza, sembra che i due prodotti si formino in quantità eguale e perciò la reazione dovrebbe esprimersi così:

$$2NH_2 .CN + 2NH_2.NH. C_6H_5 = C\begin{cases} NH.NHC_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} + C\begin{cases} N(C_6H_5)NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Nella formazione del composto del tipo I, l'addizione della cianamide all'idrazina primaria avviene in posizione β, mentre in quelli del tipo II l'addizione si effettua in posizione α. I nuovi composti differiscono dagli altri per avere un gruppo (NH_2) idrazinico e perciò colle aldeidi e cogli acetoni possono dar luogo a delle reazioni a cui i primi non si prestano. Il composto coll'aldeide benzoica che corrisponde alla seguente formola:

$$C\begin{cases} NR . N : CH . C_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

che per ora fu il solo studiato, si ottiene con somma facilità ed anzi, come già dissi, serve per separare e purificare la base. Interessante può riuscire l'azione dell'etere acetilacetico, giacchè se, come è prevedibile, si eliminano una molecola d'acqua ed una di alcool ne resulterà una catena chiusa azotata eptagonale. Questi derivati del tipo II si differenziano inoltre dai loro isomeri per dare colla potassa e il solfato di rame una bella colorazione violetta come dà il biurete. Questa colorazione è dovuta alla formazione di un composto ramico i cui sali sono simili a quelli che ottenne il Thiele per l'amidoguanidina [1]. Siccome i derivati del tipo I non formano questi sali ramici violetti, si può dedurre da ciò che per la formazione della base ramica è necessario che vi sia il gruppo idrazinico (NH_2). A questo proposito, ricordo come il Prof. Schiff [2] abbia recentemente dimostrato che la reazione del biurete è comune a molte sostanze che hanno due gruppi (NH_2).

Benzilidenamidofenilguanidina

$$C\begin{cases} N(C_6H_5) \,.\, N : CH \,.\, C_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Come resulta dal mio precedente lavoro sulla fenilamidoguanidina *(anilguanidina)* la reazione si compie prendendo 18 gr. di cianamide e 60 gr. di cloridrato di fenilidrazina sciolti in 300 gr. di alcool e facendo bollire la soluzione a ricadere per 12 ore ed anche più. Distillata la maggior parte dell'alcool si versa il prodotto in un bicchiere in cui si aggiunge dell'acido cloridrico diluito. Per raffreddamento si separa il cloridrato di fenilamidoguanidina e per concentrazione delle acque madri se ne ricava ancora un poco, rimanendo così un liquido bruno sciropposo quasi esclusivamente formato dal cloridrato di amidofenilguanidina che per la sua grande solubilità e per quelle impurezze che contiene non si riesce a farlo cristallizzare. Per ottenere il derivato benzilidenico si scioglie in acqua quello sciroppo e si aggiunge goccia a goccia l'al-

(1) Liebig's Annalen Vol. 270, pag. 27.

(2) Berichte 1896, pag. 298.

deide benzoica, sbattendo il liquido fortemente, fino a che rimane di essa un odore intenso e permanente. Lasciando la soluzione in riposo si depone un po' di sostanza cristallina che si separa colla filtrazione e che fu riconosciuta per benzilidenfenilidrazina. Essa deriva da un po' di cloridrato di fenilidrazina che non reagì colla cianamide. La benzilidenamidofenilguanidina rimane in soluzione sotto forma di cloridrato, il quale è solubilissimo nell'acqua, e perciò non si presta ad una separazione: aggiungendo alla soluzione un nitrato alcalino si forma il nitrato della base che è poco solubile.

Nitrato di benzilidenamidofenilguanidina $C_{14}H_{14}N_4$, NO_3H.

Si separa subito in forma cristallina, di un leggero colore giallino e che raccolto alla pompa, lavato e cristallizzato dall'acqua bollente, decolorandolo col carbone animale, si ottiene in magnifici aghi lunghi sottili, bianchi e lucenti, fusibili a 219° con decomposizione.

Gr. 0,282 di sostanza dettero gr. 0,578 di anidride carbonica e gr. 0,1285 di acqua.

Gr. 0,3179 di sostanza dettero 61,8 cc. di azoto a 12° a 756 mm., corrispondenti a gr. 0,07396.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C=	55,89	55,81
H=	5,06	4,98
N=	23,26	23,25

È poco solubile nell'acqua fredda e assai nell'acqua bollente, anche nell'alcool si scioglie discretamente a caldo e poco a freddo e si separa pure da questo solvente in aghi lunghi e sottili.

Picrato di benzilidenamidofenilguanidina $C_{14}H_{14}N_4$, $C_6H_3N_3O_7$.

Si ottiene per aggiunta di acido picrico ad un sale della base, quindi si può preparare dal liquido primitivo che contiene il cloridrato, ma ciò non è utile perchè riesce un po' impuro e bisogna

perciò cristallizzarlo varie volte dall' alcool. Meglio è di ottenerlo dal nitrato puro, sciolto in acqua calda. Precipita come polvere cristallina gialla che raccolta e cristallizzata dall'alcool si ha in aghi giallo-citrino, lucenti fus. a 242°.

È pochissimo solubile nell'acqua e discretamente nell'alcool.

I. gr. 0,2764 di sostanza dettero gr. 0,5206 di anidride carbonica e gr. 0,0901 di acqua.

II. gr. 0,2842 di sostanza dettero gr. 0,5353 di anidride carbonica e gr. 0,0792 di acqua.

III. gr. 0,239 di sostanza dettero 42,2 cc. di azoto a 10° e 759 mm., corrispondenti a gr. 0,05106.

E in parti centesimali :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C=	51,36	51,36	—	51,39
H=	3,62	3,10	—	3,64
N=	—	—	21,36	20,98

Cloroplatinato di benzilidenamidofenilguanidina $(C_{14}H_{14}N_4,HCl)_2PtCl_4$.

Sciogliendo la base in acido cloridrico diluito ed aggiungendo il cloruro platinico, si separa in fiocchi di color giallo-chiaro che dopo qualche tempo si trasformano in polvere che al microscopio apparisce composta di piccoli cristallini. Se invece la base sciolta in alcool si salifica con acido cloridrico concentrato eppoi si aggiunge il cloruro di platino, si depone il cloroplatinato lentamente ben cristallizzato in aghetti fus. a 215°. Si scioglie poco nell'acqua e molto più nell'alcool a caldo, ma parzialmente si decompone dando del platino ridotto.

Gr. 0,1131 di sostanza dettero gr. 0,0467 di platino.

	trovato °/₀	calcolato
Pt=	21,83	22,00

Benzilidenamidofenilguanidina $C_{14}H_{14}N_4$.

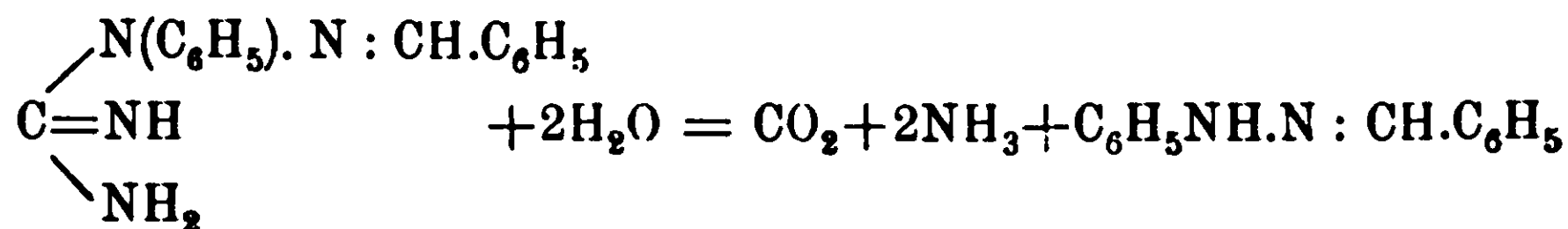
Per ottenere la base libera si decompone il nitrato colla potassa usando però certe precauzioni perchè non si alteri. Il nitrato si pol-

verizza finamente, si sospende nell'acqua alla temperatura ordinaria e si aggiunge la soluzione di potassa agitando fortemente. Il liquido doventa opalescente e si separa una massa pastosa. Estraendo coll'etere la maggior parte si scioglie subito, mentre ne rimane sospesa una certa porzione in globuletti duri cristallini, che però si sciolgono anch'essi con ripetuti trattamenti coll'etere. La soluzione eterea si distilla a b. m. fino a che vien via l'etere, avendo cura però che la temperatura del bagno non salga oltre i 50°. Rimane un liquido sciropposo che depone lentamente la benzilidenamidofenilguanidina in cristalli grossi leggermente colorati e che fondono a 133°. È molto solubile nell'alcool, nella benzina e nell'etere ma si scioglie pochissimo nell'acqua. È molto alterabile per un riscaldamento anche leggero ed a questa circostanza bisogna fare attenzione sia nella preparazione, sia nella ricristallizzazione. Se una soluzione della base nell' alcool o nella benzina si scalda per un po' di tempo eppoi si scaccia il solvente, rimane un olio che non cristallizza più e che non contiene più il composto primitivo: trattato coll'acido cloridrico non si scioglie, ma si fa solido resinoso e di color verdastro. La benzilidenamidoguanidina, quando è salificata, è molto stabile, sciolta nell'acido cloridrico dà per evaporazione uno sciroppo che dopo molto tempo depone il cloridrato che è solubilissimo nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,2917 di benzilidenamidofenilguanidina dettero 46,7 cc. di azoto a 25° e 760 mm., corrispondenti a gr. 0,0524.

	trovato %	calcolato
N=	23,44	23,53

Feci agire la potassa acquosa sulla benzilidenamidofenilguanidina nella speranza di poterla trasformare nel corrispondente derivato ureico, invece la decomposizione fu più profonda arrivando alla benzilidenfenilidrazina, secondo la seguente equazione:

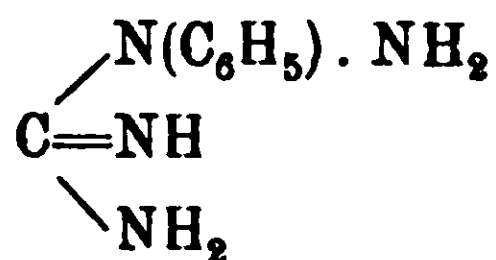
$$C\begin{cases} \diagup N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5 \\ =NH \\ \diagdown NH_2 \end{cases} + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + C_6H_5NH.N:CH.C_6H_5$$

La base che non si scioglie nella potassa bollente, si fonde

in gocciolotto oleose che adagio adagio si trasformano in sostanza solida cristallizzata, mentre si sviluppa ammoniaca, Questa sostanza purificata dall'alcool si ebbe in aghetti fus. a 158° che corrispondono in ogni sua proprietà alla benzilidenfenilidrazina.

Gr. 0,2727 di sostanza dettero 32,8 cc. di azoto a 8° e 743 mm., corrispondenti a gr. 0,03913.

	trovato °/₀	calcolato per $C_{13}H_{12}N_2$
N=	24,35	14,28

Amidofenilguanidina

$$C \begin{cases} N(C_6H_5) . NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

I sali di benzilidenamidofenilguanidina sciolti nell'acqua acidulata e all'ebullizione si decompongono sviluppando aldeide benzoica che viene asportata col vapor d'acqua e in soluzione rimane il sale di amidofenilguanidina. Questa decomposizione è molto intensa sul principio, ma poi rallenta grandemente e non si completa neppure dopo una prolungata ebullizione. Per questa circostanza il nitrato di benzilidenamidofenilguanidina è il sale che meglio si presta alla reazione, giacchè quella porzione che rimane inalterata, per la sua poca solubilità nell'acqua fredda, può facilmente esser separata. In una bevuta a bocca piuttosto larga fu messo il nitrato con una quantità di acqua a cui si aggiunse un po' di acido nitrico diluito e il liquido lu fatto bollire facendovi gorgogliare una corrente di vapor d'acqua. Sul principio, come dissi, col vapore viene via una buona quantità di aldeide benzoica che poi diminuisce moltissimo, benchè resti ancora della sostanza indecomposta.

L'ebullizione si fece durare per una ventina di ore, avendo cura di aggiungere ogni tanto dell' acqua perchè il liquido concentrandosi troppo non dia luogo ad una reazione profonda dell'acido nitrico sulla sostanza. Terminata l'ebullizione si neutralizza il liquido e si concentra un poco perchè cristallizzi quel po' di nitrato del composto benzilidenico rimasto inalterato, quindi la soluzione si tira a secco a b. m. Il residuo solido cristallino si riprende con alcool forte che scioglie il sale di amidofenilguanidina e lascia indisciolto il nitrato potassico.

Nitrato di amidofenilguanidina $C_7H_{10}N_4$, NO_3H.

Si depone per concentrazione della soluzione alcoolica e si ricristallizza dall'acqua decolorandolo con un po' di carbone animale. Così si ottiene in cristalli prismatici, duri, trasparenti, talvolta grandi un paio di centimetri. Fonde a 143° senza decomporsi, è molto solubile nell'acqua e un po' meno nell'alcool.

Gr. 0,2605 di sostanza dettero gr. 0,379 di anidride carbonica e gr. 0,125 di acqua.

Gr. 0,155 di sostanza fornirono 45,6 cc. di azoto a 27°,5 e 754 mm., corrispondenti a gr. 0,05137.

	trovato %	calcolato
C=	39,67	39,43
H=	5,33	5,16
N=	33,13	32,86

Il collega Prof. G. B. Negri che studiò cristallograficamente questa sostanza mi ha gentilmente comunicato quanto segue:

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 0,5065 : 1 : 0,2567$$
$$\beta = 85°,47'$$

Forme osservate: (101), (10$\bar{1}$), (010), (110), (14$\bar{1}$), (341).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
101 : $\bar{1}$01	53°,15'—53°,58'	53°,41'	*	6
110 : 010	63 ,00 —63 ,25	63 ,12	*	8
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$01	68 ,58 —69 ,24	69 ,10	*	6
$\bar{1}$10 : 101	68 ,45 —68 ,34	63 ,39 ½	63°,19'	2
010 : $\bar{1}$41	46 ,80 —47 ,15	46 ,56	46 ,43	5
$\bar{1}$41 : $\bar{1}$01	42 ,42 —48 ,12	42 ,58	43 ,17	3
$\bar{1}$41 : $\bar{1}$10	54 ,49 —55 ,12	55 ,04	55 ,23	3
341 : 110	28 ,08 —28 ,21	28 ,12	28 ,20	2
841 : 010		61 ,40	61 ,26	1

I cristalli sono incolori, di splondore vitreo, d'abito prismatico, allungati secondo [010]. Le facce, che generalmente predominano, sono quelle di (101), $(10\bar{1})$, (010), mentre appariscono secondarie le forme (110), (341), $(14\bar{1})$. Pochi cristalli si prestano a misure soddisfacenti, causa le imperfezioni quasi costanti delle facce dei cristalli.

Osservati i cristalli nell' ortoscopio mostrano sempre estinzione retta sulle facce della zona [010].

Picrato di amidofenilguanidina $C_7H_{10}N_4$, $C_6H_3N_3O_6$.

Si ottiene aggiungendo acido picrico ad una soluzione acquosa del nitrato e a tale scopo si può direttamente adoprare la soluzione acquosa e nitrica proveniente dalla decomposizione del composto benzilidenico, avendo cura di separare quella proporzione rimasta inalterata e che cristallizza nel liquido freddo. Si forma un abbondante precipitato giallo cristallino che fu raccolto, lavato e cristallizzato prima dall' acqua eppoi dall' alcool. Si ottiene così il picrato in aghi schiacciati, lucenti di un bel colore giallo-oro, fusibili a 179^0 senza decomporsi. È poco solubile nell'acqua a freddo e discretamente a caldo; l'alcool lo scioglie assai bene specialmente a caldo.

Gr. 0,1968 di sostanza dettero 45,2 cc. di azoto a 27^0 e 750 mm., corrispondenti a gr. 0,05062.

	trovato $^0/_0$	calcolato
N	25,72	25,91

Cloroplatinato di amidofenilguanidina $(C_7H_{10}N_4, HCl)_2PtCl_4$.

Si ottiene aggiungendo ad una soluzione alcoolica e concentrata di nitrato della base, il cloruro platinico pure sciolto nell' alcool. Si separa in cristalli piccoli, splendenti, giallo-arancio, assai solubili nell' acqua e nell' alcool. Però la soluzione alcoolica e meglio ancora l' acquosa a caldo si fanno brune e si separa del platino ridotto.

Gr. 0,1131 di sostanza dettero gr. 0,031 di platino.

	trovato %	calcolato
Pt=	27,41	27,41

L'amidofenilguanidina si ottiene trattando colla potassa concentrata una soluzione pure concentrata del nitrato. Si libera dapprima in forma di un olio che dopo qualche tempo si rapprende in cristalli. Neil' acqua e nella potassa diluita è molto solubile, ma la si può estrarre coll'etere. Per evaporazione della soluzione eterea rimane una sostanza solida, trasparente, leggermente gialliccia, un po' appiccicosa, molto solubile nell'acqua e di forte reazione alcalina : all' aria assorbe rapidamente l' anidride carbonica ; riduce a caldo il liquore di Fehling e il nitrato di argento ammoniacale. Trattata coi sali di rame forma i sali di amidofenilguanidina ramica che sono di color violetto e che cristallizzano bene. Colla potassa e un sale di rame dà una bella colorazione violetta.

Nitrato di amidofenilguanidina ramica $(C_7H_9N_4)_2Cu(NO_3H)_2$.

Si ottiene molto bene mescolando una soluzione di nitrato di amidofenilguanidina (2 mol.), con nitrato ramico (1 mol.) ed acetato sodico. Il liquido doventa intensamente violetto e subito si separa il composto in forma cristallina. Fu raccolto e cristallizzato dall' acqua in cui non è molto solubile a freddo, ma discretamente solubile a caldo. Si ottiene in cristalli prismatici violetti; i quali contengono acqua di cristallizzazione che perdono in parte all'aria e più rapidamente nell'essiccatore e che nella stufa a 100° doventano completamente anidri.

È probabile che si tratti di tre molecole di acqua corrispondenti a 9,98 per %; giacchè in una determinazione fatta con sostanza disseccata per poche ore all'aria trovai 8,59 per %, ma certamente una porzione era già andata via perchè i cristalli non avevano conservata la loro perfetta limpidezza.

Gr. 0,4254 di sostanza anidra dettero gr. 0,0684 di ossido di rame, corrispondenti a gr. 0,0545 di rame.

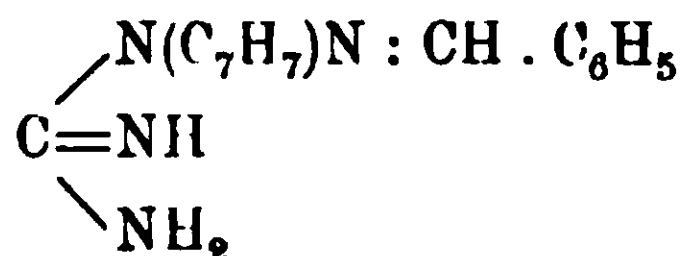
gr. 0,394 di sostanza dettero gr. 0,062 di ossido ramico, corrispondenti a gr. 0,04931 di rame.

Gr. 0,072 di sostanza dettero 17,6 cc. di azoto a 16° e 760 mm., corrispondenti a gr. 0,02078.

E su 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_7H_9N_4)_2Cu(NO_3H)_2$
Cu=	12,81—12,51	12,93
N =	28,86	28,74

Benzilidenamido-p-tolililguanidina

$$C\begin{cases} N(C_7H_7)N : CH \,.\, C_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

La cianamide e il cloridrato di p-tolilidrazina in soluzione alcoolica bollita per 30 ore danno luogo alla formazione del cloridrato di p-tolilamidoguanidina [1]. Scacciando l'alcool ed aggiungendo acido cloridrico quel prodotto si separa cristallizzato e rimane come acqua madre un liquido che per concentrazione doventa sciropposo e contiene principalmente il cloridrato di amidoparatoliguanidina insieme a qualche impurezza. Per separarlo bisogna formare il composto benzilidenico e ciò si ottiene sbattendo la soluzione diluita e acida di questo sciroppo coll'aldeide benzoica. Si filtra per separare qualche fiocchetto di sostanza estranea che si può essere formata ed al liquido si aggiunge del nitrato sodico o potassico.

Nitrato di benzilidenparatoli guanidina $C_{15}H_{16}N_4$, NO_3H.

Si separa così dapprima sotto forma di olio che dopo qualche tempo, talvolta due o tre giorni, si rapprende in cristalli. Decolorato col carbone animale e cristallizzato dall'acqua si ottiene in prismetti, duri, trasparenti, fusibili a 214° con decomposizione. È poco solubile nell'acqua fredda e discretamente nell'alcool, invece a caldo si scioglie assai nei due solventi.

Gr. 0,2482 di sostanza dettero gr. 0,05227 di anidride carbonica e gr. 0,127 di acqua.

Gr. 0,2015 di sostanza dettero 38,8 cc. di azoto a 25° e 755 mm., corrispondenti a gr. 0,04397.

(1) Pellizzari e Cuneo, Gazz. chim. ital. XXIV, parte I, pag. 458.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
C=	57,42	57,14
H=	5,67	5,39
N=	21,81	22,22

Il Prof. G. B. Negri ha studiato cristallograficamente questa sostanza e mi ha comunicato i seguenti resultati :

Sistema cristallino : monoclino.

Forme osservate : (110), ($\bar{1}$11), ($\bar{2}$23).

Costanti cristallografiche :

$$a : b : c = 1,1659 : 1 : 0,8851$$
$$\beta = 62^0,24'.$$

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	limiti	medie		
110 : 1$\bar{1}$0	91°,14'—92°,28'	91°,52'	*	10
$\bar{1}$10 : $\bar{1}$11	50 ,24 —51 ,28	50 ,54	*	6
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	79 ,50 —80 ,12	80 ,02	*	4
110 : $\bar{1}$11	72 ,36 —73 ,41	73 ,11	72°,56'	4
$\bar{2}$23 : $\bar{1}$11	14 ,42 —16 ,14	15 ,30	15 ,55	6
$\bar{2}$23 : 110	70 ,09 —70 ,33	70 ,25	70 ,22	3

I cristalli sono di un giallo di cera. Mai isolati, si riuniscono in numero notevole in posizione prossimamente parallela in guisa, che le formazioni risultanti mostrano la direzione di massimo accrescimento parallelamente allo spigolo [110 : 1$\bar{1}$0]. Tali formazioni poi manifestano estremità molto acuminate, perchè gli individui, che le costituiscono, possiedono dimensioni, che gradatamente decrescono, coll'allontanarsi dalla loro parte mediana. Le facce di tutte le tre forme, benchè poco estese, ma piane e riflettenti immagini nette, si sono prestate a discrete misure.

Predominano le facce di (110) su quelle di ($\bar{1}$11), ($\bar{2}$23). Sulle facce di (110) notasi pleocroismo pronunciato.

Picrato di benzilidenamidoparatolilguanidina $C_{15}H_{16}N_4$, $C_6H_3N_3O_6$.

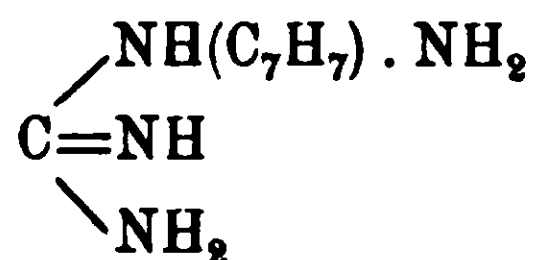
Precipita come polvere gialla cristallina aggiungendo acido picrico ad una soluzione acquosa del nitrato della base. Cristallizzato dall'alcool si ebbe in sottili aghi gialli fusibili a 218°, poco solubili nell'acqua e discretamente nell'alcool.

Gr. 0,140 di sostanza dettero 24,8 cc. di azoto a 27° e 757 mm., corrispondente a gr. 0,0028.

	trovato %	calcolato
N=	20,00	20,37

La *benzilidenamidoparatolilguanidina* si ottiene decomponendo a freddo la soluzione acquosa del nitrato colla potassa e si separa dapprima in forma di gocciolette oleose che dopo un po' di tempo si concretano in sostanza cristallina: è solubile nell'acqua e molto solubile nell' alcool, nella benzina e nell' etere. Non fu analizzata nè studiata particolarmente.

Amidoparatolilguanidina

$$C\begin{cases} NH(C_7H_7) . NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Questa base si ottiene facilmente allo stato di nitrato per eliminazione dell'aldeide benzoica dal nitrato di benzilidenamidoparatolilguanidina. A tale scopo si scioglie questo sale in una certa quantità di acqua calda a cui si aggiunge un po' di acido nitrico e la soluzione si fa bollire in una bevuta aperta e in corrente di vapor d' acqua per un paio di giorni, avendo cura di aggiungere ogni tanto dell' acqua, perchè concentrandosi la soluzione l' acido nitrico potrebbe attaccare troppo profondamente la sostanza. L'aldeide benzoica dapprima si sviluppa copiosamente ma alla fine dell'osservazione se ne sente appena l'odore. Cessata l' ebullizione si neutralizza il liquido colla potassa, si tira a secco a b. m. e il residuo si estrae con alcool forte, che lascia indisciolto il nitrato potassico.

Il *nitrato di amidoparatolilguanidina* $C_8H_{12}N_4$, NO_3H rimane in

soluzione alcoolica e per evaporazione si ottiene un po' colorato e perciò fu cristallizzato dall'acqua decolorandolo col carbone animale. Si ebbe in cristalli grossetti bianchi, duri collegati in una crosta cristallina. Fonde a 110°, è molto solubile nell'acqua e nell'alcool.

Gr. 0,253 di sostanza dettero gr. 0,3912 di anidride carbonica e gr. 0,1262 di acqua.

Gr. 0,1563 di sostanza dettero 42,4 cc. di azoto a 26°,5 e 755 mm., corrispondenti a gr. 0,048.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C=	42,17	42.29
H=	5,54	5,72
N=	30,71	30,83

Questo nitrato in soluzione acida si combiua coll'aldeide benzoica per riformare il composto precedente. Coila potassa e poco solfato di rame dà la colorazione violetta. Col nitrato ramico ed acetato sodico forma il *nitrato di amidoparotolilguanidina ramica* che si separa in cristalli aghiformi violetti, poco solubili nell'acqua. Aggiungendo ad una soluzione di nitrato di amidoparatolilguanidina acido picrico o cloruro platinico si formano i rispettivi sali ben cristallizzati. Colla potassa concentrata si libera la base in forma di olio che dopo qualche tempo cristallizza. L'amidoparatolilguanidina riduce a caldo il liquore di Fehling e il nitrato di argento ammoniacale.

Le ricerche sopra questi nuovi derivati dell'amidoguanidina verranno continuate.

Aggiunta sulla fenilamidoguanidina.

Per meglio differenziare l'amidofenilguanidina, della fenilamidoguanidina, sostanza isomerica che si forma nella stessa reazione, ho creduto conveniente di preparare altri sali di quest'ultima base che non furono descritti nella nota che ad essa si riferisce.

Nitrato di fenilamidoguanidina $C_7H_{10}N_3$, NO_3H.

Si ottiene aggiungendo ad una soluzione del cloridrato della base

la quantità calcolata di nitrato di piombo sciolto nell'acqua calda. Separato il cloruro di piombo che precipita, il liquido si sottopone alla corrente dell'idrogeno solforato per togliere quel poco di piombo rimasto in soluzione e quindi per concentrazione si ha il nitrato della base in cristalli aghiformi riuniti a ventaglio fusibile a 178^0 senza decomporsi.

Gr. 0,184 di sostanza dettero 53,6 cc. di azoto a 27^0,5 e 757 mm., corrisprndenti a gr. 0,06062.

	trovato $^0/_0$	calcolato
N=	32,94	32,86

È poco solubile nell'acqua e nell'alcool a freddo, molto a caldo. Non si combina coll'aldeide benzoica; con nitrato di rame e acetato sodico non si ha formazione del composto violetto ed invece il liquido si fa bruno e si separano dei fiocchetti di sostanza scura, con potassa e un sale di rame si ha un precipitato amorfo di color rosso sporco.

Picrato di fenilamidoguanidina $C_7H_{10}N_3$, $C_6H_3N_3O_6$.

Precipita in minuti cristalli per aggiunta di acido picrico ad una soluzione del cloridrato della base. Cristallizzato prima dall'acqua eppoi dall'alcool si presenta in aghetti splendenti di color arancio fusibili a 193^0, poco solubili nell' acqua discretamente nell' alcool, specialmente a caldo.

Gr. 0,1984 di sostanza dettero 45,2 cc. di azoto a 27^0 e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,0514.

	trovato $^0/_0$	calcolato
N=	25,90	25,91

Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

La ricerca del piombo nelle acque potabili;

nota preliminare di U. ANTONY e T. BENELLI.

(Giunta il 26 maggio 1896).

In una precedente nota (1) pubblicammo un metodo per la ricerca del piombo nelle acque, col quale è possibile non solo riconoscere, ma anche valutare le piccole quantità di esso che possono, ordinariamente trovarsi disciolte in un'acqua dipendentemente dal suo percorso attraverso lunghi tratti di tubo di piombo. Abbiamo applicato questo metodo ad alcune acque nelle quali nè il cromato potassico, nè l'idrogeno solforato e nemmeno il metodo colorimetrico testè proposto da M. Lucas (2) davano indizio di piombo, e ci è stato possibile riconoscerne la presenza e determinarne anche la quantità.

Nell'applicazione di questo metodo, però, conviene por mente ad alcuni fatti che, ove trascurati, potrebbero portare grave errore negli apprezzamenti relativi alla quantità di piombo esistente nell'acqua. Se l'acqua in esame contiene sali che facilmente subiscono la decomposizione idrolitica dando prodotti che, di per sè insolubili nell'acqua, pure possono rimanervi diffusi in uno stato colloidale, allora l'aggiunta di solfuro ammonico, necessaria alla completa precipitazione dei solfuri di mercurio e di piombo, (V. Nota citata), fa cessare contemporaneamente lo stato colloidale assunto dai prodotti dell'idrolisi, i quali precipitano e rimangano poi insieme al solfato piombico venendone così ad aumentare il peso.

Generalmente parlando tutte le acque potabili contengono, sia pure in quantità piccolissima, silicati e sali di ferro e di allumina, i quali, attesa la grande quantità di acqua in cui si trovano, sono più o meno dissociati idroliticamente a dare acido silicico e idrati che, in un'acqua contenente pochi materiali salini, assumono lo stato colloidale.

Le acque su cui sperimentammo presentavano appunto questa particolarità, talchè applicandovi il metodo da noi proposto avemmo da ultimo, insieme al solfato piombico, anche anidride silicica, os-

(1) Gazz. chim. 1896, p. I.

(2) Bull. Soc. chim. 1896, XV, 39.

sido alluminico o ossido ferrico il quale ultimo si riconobbe facilmente al colore rossiccio del residuo.

Ogni qualvolta dunque si applichi questo metodo, siansi o no trovati con l'analisi diretta silicati, sali di ferro, sali di allumina etc. converrà sempre verificare se il residuo della calcinazione sia formato solamente da solfato piombico. A questo scopo, dopo aver pesato il crogiolo tarato precedentemente e contenente il solfato piombico, si tratta questo con tartrato ammonico a caldo, se tutto si sciogiie il residuo era costituito da solfato piombico soltanto; se rimane qualche cosa d'indisciolto si lava ancora con tartrato ammonico per eliminare le ultime quantità di solfato; e pesato dopo calcinazione il nuovo residuo, sarà da valutarsi a solfato piombico solamente la differenza fra le due pesate.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla porpora di Cassius;

nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(*Giunta il 26 maggio 1896*).

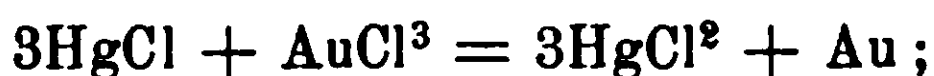
Nel preparare alcuni cloro-aurati, sui quali fra breve riferiremo, ci è occorso di riconoscere alcuni fatti i quali confermano le conclusioni da vari autori presentate relativamente alla costituzione della porpora di Cassius.

Nel Manuale di Gmelin-Kraut (III, 1045) trovansi raccolte le varie opinioni emesse su questo soggetto, secondo alcune delle quali in essa porpora si conterrebbe accanto all'ossido stannico (o acido metastannico) dell'ossido auroso, come vogliono Figuier e Schrveigger-Seidel, o dell' ossido auroso-aurico, come vogliono Berzelius, Fuchs e Desmarck; secondo altri invece il colore sarebbe dato da oro estremamente diviso, come osservano Buisson, Gmelin, Sarzeau, Knaffl, Fischer, Debray e Stein, i quali ritengono che nella porpora di Cassius l'ossido stannico intervenga come l'allumina nelle varie lacche colorate. Più recentemente (Jahresbericht 1884, 455) M. Müller a confermare quest'ultima supposizione fece varie espe-

rienze giungendo a preparare in vario modo sostanze colorate come la porpora di Cassius. E così sospendendo in acqua dell'ossido magnesiaco, poi aggiungendo soluzione di cloruro aurico, ebbe un deposito giallo che calcinato fortemente dette una polvere simile alla porpora; e allo stesso resultato giunse con idrato alluminico, ed infine anche aggiungendo soluzione di cloruro d'oro ad un liquido alcalino contenente acido stannico di fresco precipitato e poi facendo intervenire un riducente energico.

I fatti da noi riconosciuti e che formano soggetto della presente nota, confermano in modo assoluto che il colore della polvere di Cassius sia dovuto esclusivamente ad oro estremamente diviso.

Quando ad una soluzione acquosa di cloruro d'oro si aggiunge cloruro mercuroso in quantità insufficiente a ridurre tutto il sale aurico e cioè minore di quanto lo comporti l'equazione:

$$3HgCl + AuCl^3 = 3HgCl^2 + Au;$$

si ha deposizione, anche a freddo, di oro metallico: se si aggiunge invece una quantità di cloruro mercuroso molto maggiore, in modo cioè che ne rimanga in eccesso, allora il cloruro mercuroso eccedente si colora dapprima in violaceo e da ultimo assume il colore della porpora di Cassius.

Sospendendo in acqua del solfato baritico, insieme a cloruro mercuroso, poi aggiungendo cloruro d'oro in quantità eccedente quella necessaria a reagire col cloruro mercuroso, il solfato baritico assume una colorazione identica a quella della porpora.

Eguali resultati si hanno se in luogo di cloruro mercuroso si adopra cloruro ramoso.

Se si mescolano soluzioni nell'acido cloridrico concentrato, di cloruro stannoso e di cloruro aurico, il liquido si fa violaceo e per lungo riposo lascia depositare dell'oro metallico.

Avendo dunque ottenuto, per azione di riducenti sul cloruro aurico, deposizioni auree sopra solfato baritico, cloruro mercuroso, cloruro ramoso, e presentanti colori analoghi a quelli della porpora, resta provato che il color proprio di questa non dipende da una combinazione particolare in cui entri acido stannico. Il cloruro stannoso agisce da riducente a dare oro metallico, e l'acido stannico che si deposita per azione di acqua sul cloruro stannico formatosi, assume colore dipendente dall'oro metallico che vi si deposita.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sull'impiego dell'ossido azzurro di molibdeno nell'analisi volumetrica;

nota di ATTILIO PURGOTTI.

(Giunta il 12 maggio 1896).

È noto come le soluzioni di acido molibdico per azione dei riducenti dieno luogo dapprima ad una bella colorazione azzurra, che per eccesso di riducente passa al verdastro quindi al bruno.

Si ammette che la colorazione azzurra è dovuta alla formazione di un ossido di molibdeno della formola Mo^3O^8 e la bruna ad un ossido ancor meno ossigenato della formola Mo^5O^7 [1].

Questi ossidi trattati con permanganato di potassio si trasformano decolorandosi nuovamente in acido molibdeno; ed è su questa proprietà che si basa il metodo del Pisani [2] per la determinazione volumetrica di quest'acido.

Considerando io, il forte potere colorante della soluzione dell'ossido azzurro di molibdeno e d'altra parte la facilità con cui dagli ossidanti, specialmente a caldo, viene decolorato, ho ritenuto che si potesse con vantaggio adoperare per dosare volumetricamente le sostanze dotate di potere ossidante.

La potenza colorante di questo reattivo ci dispensa dall'impiego di qualunque indicatore, poichè, tosto che la sostanza ossidante cessa di agire, un piccolo eccesso di reattivo colora il liquido di una tinta azzurra percettibilissima.

E poichè con il liquido che io propongo sono riuscito direttamente ed indirettamente a dosare parecchie sostanze con soddisfacente esattezza così, senza pretendere che il metodo che io propongo debba sostituirne alcuni classici, pure, credo che potrà dare utili e pratici risultati quando penso che con questa semplice so-

(1) Non tutti gli autori sono d'accordo su queste due formole : secondo alcuni l'ossido bleu dovrebbe rappresentarsi con Mo^2O^5 e l'ultimo prodotto delia riduzione sarebbe il sesqniossido Mo^2O^3. Anche recentemente i signori Blair e S. E. Whitfield in una memoria pubblicata nel Am. chem. Soc. t. 17, pag. 747 di cui però ho potuto solamente leggere un riassunto molto breve sostengono cbe l'asione riduttrice dello zinco sull'acido molibdieo dà luogo alla formazione del sesquiossido Mo^2O^3.

(2) Compt. rendus LIV, 801.

luzione si possono dosare parecchie sostanze per cui ordinariamente si richiedono reattivi e metodi speciali e diversi per ciascuna di esse.

Proprietà della soluzione di ossido azzurro di molibdeno.

Questa soluzione mantenuta in recipiente ben chiuso e pieno rimane inalterata.

In recipiente non completamente pieno ed esposta per l'uso continuo all'azione dell'atmosfera del laboratorio si ossida leggermente ed il suo titolo va lentamente diminuendo. Essa è stabile solamente in liquido acido; gli alcalini la decompongono immediatamente con formazione di precipitato bruno.

È decolarata più o meno attivamente, in soluzione acida e sopra tutto a caldo, in generale da tutte le sostanze ossidanti.

Cito sopratutto; il permanganato di potassio, i cromati, i sali ferrici, gli ipocloriti ed il cloro, i perossidi, il cloruro di platino, il cloruro d'oro.

L'acido nitroso l'ossida rapidamente con sviluppo di biossido di azoto; mentre che il nitrico in soluzione diluita agisce molto lentamente e dopo prolungata ebollizione.

Sono senza alcuna azione i sali ramici ed i mercurici.

Preparazione della soluzione.

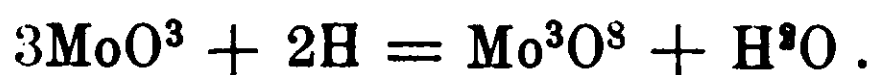
Per ottenere questa soluzione si impiega il molibdato di ammonio in soluzione acquosa acidulata di acido solforico.

Il miglior riducente da impiegarsi è la polvere di zinco.

Nelle mie prime esperienze ad un dato peso di molibdato disciolto in acqua aggiungevo una quantità di acido solforico capace di mettere in libertà l'acido molibdico e di sciogliere la quantità di zinco, che veniva aggiunta poi a poco a poco, necessaria per trasformare l'acido molibdico in ossido azzurro. Riscaldavo quindi a completa soluzione dello zinco che però, nella soluzione poco acida e molto allungata, come era quella che impiegavo, richiedeva un tempo molto lungo per disciogliersi in totalità.

Tre molecole di anidride molibdica vengono trasformate da un

atomo di zinco o meglio da due di idrogeno in una molecola di ossido azzurro. Infatti :

$$3MoO^3 + 2H = Mo^3O^8 + H^2O\,.$$

Questa maniera di preparare la soluzione implicava naturalmente la conoscenza, se non esatta, almeno approssimativa, del titolo della polvere di zinco, che, come si sa, contiene sempre quantità variabili di ossido.

Di più, anche il molibdato di ammonio non ha sempre una composizione costante.

Nel corso delle mie esperienze ho modificato il metodo di preparazione del reattivo avendo osservato, che se all'ultimo prodotto della riduzione Mo^5O^7 si aggiunge a caldo dell'acido molibdico, in quantità sufficiente, per gradazione di tinte si arriva ad ottenere la soluzione azzurra dell'ossido Mo^3O^8.

Le proporzioni che meglio si adattano a questo scopo sono quelle che possono essere rappresentate dalle seguenti equazioni :

$$\text{I.}\quad 5MoO^3 + 16H = Mo^5O^7 + 8H^2O$$

$$\text{II.}\quad Mo^5O^7 + 19MoO^3 = 8Mo^3O^8\,.$$

È notevole che si aggiunge una quantità di acido molibdico inferiore a quella stabilita dall'equazione si ha un liquido verdastro e torbido.

Volendo preparare un liquido normale (corrispondente ad ossigeno uguale a 8) partendo dal molibdato di ammonio, che di composizione quantuque variabile pure si può generalmente considerare costituito come $Mo^7O^{24}(NH^4)^6$, $4H^2O$, dovremo, in base alle precedenti equazioni, impiegarne gr. 262,2.

Da questa quantità si dovranno detrarre gr. 54,62 (preparazione corrispondente a 5 molecole di MoO^3) che verranno completamente ridotti e quindi aggiunti al residuale gr. 207,58.

In pratica però ho osservato che non si può impiegare nè una soluzione N, nè una $\frac{N}{10}$ perchè l' ossido azzurro non è in questa misura completamente solubile in un litro di acqua e la soluzione lasciata in riposo abbandona un deposito più o meno copioso.

Bisognerebbe adunque impiegare una soluzione $\frac{N}{100}$, ma siccome questa nella maggior parte dei casi è un po' troppo diluita e siccome il reattivo non conservato in bottiglie piene e ben chiuse si indebolisce un poco, così conviene preparare una soluzione $^1/_5 \frac{N}{10}$ impiegando una quantità di molibdato doppia di quella necessaria per la soluzione $\frac{N}{100}$ ossia gr. 5,244 di cui gr. 1.0924 verranno completamente ridotti ed aggiunti ai restanti 4,1516.

Non tenendo conto degli ultimi decimali ed arrotondando le cifre per maggior comodità onde non essere obbligati a fare delle rigorose pesate, il che sarebbe inutile, perchè il liquido va in seguito titolato con una soluzione $\frac{N}{100}$ di bicromato di potassio , ecco in qual maniera si procede.

Gr. 1,1 di molibdato di ammonio vengono disciolti in circa 30 cc. di acqua ed alla soluzione si aggiungono 5 cc. di acido solforico ordinario puro e privo sopratutto di prodotti nitrici.

A questa soluzione si aggiunge a poco a poco un eccesso di polvere di zinco. Gr. 4-5 di polvere rappresentano di già l'eccesso più che necessario impiegando la polvere ordinaria.

La riduzione si effettua alla temperatura della reazione ed il liquido alla fine deve possedere una colorazione intensamente bruna.

Dopo che il metallo si è completamente disciolto il liquido viene filtrato onde trattenere qualche particella di zinco che non fosse rimasta attaccata ed il filtro viene lavato con acqua sino ad avere un volume totale di 200 cc.

D'altra parte si disciolgono gr. 4,2 di molibdato in cc. 800 di acqua, vi si aggiungono 2 cc. di acido solforico ed in questo liquido si versano i 200 cc. di soluzione ridotta.

Si ha immediatamente una colorazione verde-cupo che passa all'azzurro dopo qualche minuto di ebollizione; dopo raffreddamento il liquido è pronto per l'uso [1].

[1] Se par caso il liquido non fosse perfettamente limpido ed avesse riflessi verdastri basta aggiungere una piccola quantità di molibdato ed acido solforico perchè assuma i caratteri voluti.

Titolazione ed impiego della soluzione.

Il liquido così preparato va titolato ed il meglio è di farlo ogni volta che lo si vuole impiegare.

Siccome egli è dotato di potere riducente e quindi viene impiegato per determinare sostanze ossidanti così il suo titolo viene espresso in ossigeno; ossia si determina il numero di cc. che viene ossidato da un equivalente di ossigeno eguale a 8.

Una soluzione di bicromato di potassio si presta molto bene a questo scopo.

Le soluzioni di bicromato sono di facilissima preparazione e si conservano inalterate di maniera che si ha sempre sottomano un liquido atto alla titolazione della soluzione di ossido azzurro di molibdeno.

Il titolo della soluzione di bicromato occorrente al nostro scopo è quello di una soluzione $\frac{N}{100}$ che corrisponde per 10 cc. a gr. 0,0008 di ossigeno.

Si disciolgono per conseguenza in un litro di acqua gr. 0,492 di bicromato perfettamente puro e secco. Se ne misurano 10 cc. che vengono posti in un matraccio Erlenmeyer ed il liquido viene portato al volume di circa 30 cc.

Per ottenere risultati perfettamente esatti e comparabili è necessario che nei diversi saggi il liquido in prova abbia un volume all'incirca sempre eguale.

Si aggiunge 1 cc. di acido solforico puro e diluito nella proporzione di uno per due volumi di acqua; e si riscalda sino all'ebollizione.

Si ritira il recipiente dal fuoco e per mezzo di una buretta graduata possibilmente al decimo di cc., si aggiunge il liquido molibdico sino a colorazione azzurra persistente.

La soluzione molibdica ha una solorazione così intensa, che non è possibile far letture nella buretta per trasparenza ed osservare il menisco inferiore; è necessario valersi, o dei galleggianti, ovvero leggere per riflessione il menisco superiore che è nettamente tracciato.

Nelle mie esperienze mi sono sempre attenuto a quest'ultima maniera.

A mano a mano che si aggiunge il reattivo molibdico questo si decolora, la colorazione gialla del bicromato si affievolisce, sino a scomparire, ed allora si è vicini al termine della reazione: si aggiunge il reattivo con precauzione agitando il recipiente ed una gocciola o due in eccesso sono sufficienti per colorare il liquido di un azzurro percettibilissimo.

La colorazione del solfato di cromo che si forma in una soluzione così diluita non è sensibile e non nuoce per nulla l'apprezzamento del termine della reazione.

Numerose prove eseguite nelle stesse condizioni di temperatura e di misura della soluzione di bicromato dettero sempre risultati identici.

Si ottennero pure risultati analoghi impiegando quantità maggiori di bicromato così, mentre 10 cc. di bicromato portato al volume di circa cc. 30 richiesero di liquido molibdico cc. 6,2 ; per cc. 25 al volume di circa 70 si impiegarono in due esperienze cc. 15,5 e 15,6 invece di 15,6 che è la quantità teorica che avrebbero richiesto i 25 di bicromato.

In un'altra prova 10 cc. di bicromato furono ridotti da cc. 7 di reattivo e 20 ne furono ridotti in tre saggi da cc. 14,1—14,1—14 invece di 14.

Per ottenere la massima esattezza è necessario impiegare liquidi molto diluiti, e titolare di nuovo la soluzione molibdica ogni volta che si vuole adoperare, comportandosi come si usa con il permanganato di potassio.

Questa titolazione del resto non richiedendo ogni volta la preparazione di nessuna soluzione poichè quella del bicromato è inalterabile, è rapidissima e facile.

Conosciuto così quanti cc. di soluzione molibdica corrispondono a gr. 0,0008 di ossigeno, si procede alla valutazione delle sostanze ossidanti determinando la quantità di ossigeno attivo di cui esse dispongono.

A seconda delle proprietà dei corpi in esame io impiego un metodo diretto ed indiretto.

Allorchè si abbia una sostanza per cui si può applicare il metodo diretto, ossia che essa sia capace di decolorare il liquido molibdico, ecco come procedo.

Supponiamo che si abbia un sale ferrico e che la determinazione

del titolo della soluzione molibdica cc. abbia fornito i dati seguenti; cioè che 10 cc. di soluzione $\frac{N}{100}$ di bicromato abbiano richiesto 10 cc. di soluzione molibdica; diremo che questi equivalgono a gr. 0,0008 di ossigeno.

Supponiamo ora che 10 cc. di una soluzione di cloruro ferrico sieno stati ridotti da 8 cc. di soluzione molibdica; avremo

$$\frac{0,0008 \times 8}{10} = 0,00064$$

cifra che ci rappresenta la quantità di ossigeno attivo dei 10 cc. della soluzione ferrica, oppure diremo la quantità di ossigeno che dal sale ferrico è stato ceduto al liquido molibdico per passare allo stato di sale ferroso.

Ora un sale ferrico per passare a ferroso perde un atomo di ossigeno per due di ferro:

$$Fe^2O^3 = 2FeO + O$$

per conseguenza ad ogni atomo di ossigeno corrispondono due di ferro o più semplicemente a 8 parti di ossigeno 56 di ferro.

Perciò, se 10 cc. di soluzione ferrica hanno fornito alla soluzione molibdica gr. 0,00064 di ossigeno si avrà che

$$\frac{0,00064 \times 56}{8} = 0,004455$$

cifra che ci rappresenta la quantità di ferro contenuta in 10 cc. di soluzione.

Nel caso che la sostanza non ossidi direttamente il reattivo mi valgo di un metodo indiretto fondato sulla trasformazione del corpo in esame in un altro attivo sulla soluzione molibdica.

Nella determinazione indiretta delle sostanze ossidanti si impiega in generale un sale ferroso di titolo noto.

L'impiego però di questo reattivo non è scevro di seri inconvenienti dovuti al fatto della facile alterabilità del sale ferroso in presenza dell'aria.

Necessita quindi titolare ogni volta la soluzione ferrosa ed operare rapidamente per sottrarlo all'influenza dell'ossigeno atmosferico.

Io ho sperimentato esser molto più conveniente l'impiego delle soluzioni alcaline di idrato cromico che posseggono un forte potere riducente.

L'idrato cromico disciolto in un eccesso di potassa caustica è sopratutto a caldo trasformato anche da sostanze di potere ossidante debole in cromato di potassio.

All'ebollizione l'eccesso di idrato di cromo diventa insolubile e precipita, cosicchè, o per filtrazione o decantazione si ottiene uu soluto pressochè puro di cromato.

Tutto quanto l'ossigeno attivo della sostanza ossidante viene completamente utilizzato per questa trasformazione e la relazione fra il cromato formatosi e l'ossigeno ceduto è perfetta.

Se si dosa perciò la quantità di cromato prodottosi o meglio la quantità di ossigeno ceduto dalla sostanza in esame potremo facilmente risalire al suo peso.

A questo scopo io ho impiegato una soluzione di allume di cromo a circa il 16 $^0/_0$ (satura alla temperatura ordinaria) ed una soluzione di potassa al 30 $^0/_0$.

Mescolando 10 cc. dell'una e 30 dell'altra si ha una soluzione verde di idrato di cromo in un eccesso di alcali, necessaria per il buon andamento della reazione.

La quantità di idrato di cromo proveniente dai 10 cc. di allume essendo di circa gr. 0,32 è più che sufficiente per ridurre tutte le sostanze che possono esser sottoposte a questo trattamento purchè non sieno in troppo grande quantità.

In generale gr. 0,1-0,2 di sostanza contenente un rilevaute peso di ossigeno attivo trova in queste proporzioni un eccesso di idrato di cromo più che sufficiente per la trasformazione indicata.

Così prendendo l'ossido di rame che, per il peso poco elevato del rame è una sostanza che dispone di molto ossigeno, avremo che gr. 0,58 di rame trasformato in ossido dovrebbero ossidare appunto i gr. 0,32 di idrato cromico proveniente da 10 cc. di soluzione di allume.

Ora, se si impiega una quantità di ossido di rame corrispondente per es. a Cu gr. 0,15, ci troveremo assolutamente in presenza di un eccesso di idrato cromico ([1]).

([1]) Infatti l'ossido ramico per l'azione dell'idrato di cromo è trasformato in rameoso:

Il modo di procedere è semplicissimo, se la sostanza come nel caso del rame trattata con potassa ci dà un ossido o idrato al massimo, 10 cc. della soluzione da analizzare vengono trattati con il liquido cromico; e se la soluzione fosse molto acida converrebbe prima alcalinizzarla con potassa.

Il miscuglio viene riscaldato e mantenuto all'ebollizione per circa almeno un quarto d'ora; trascorso questo tempo la reazione è terminata e l'idrato cromico eccedente insolubilizzato.

Il liquido tende a sussultare e quindi è bene aggiungere o pezzetti di vetro o agitare spesso.

Terminata la reazione, l'idrato di cromo si separa o per filtrazione e quindi lavaggio con acqua bollente, ovvero si porta il tutto ad un determinato volume e quinds se ne filtra una parte su filtro asciutto.

Dal volume totale si detrae il volume occupato dal precipitato che ho calcolato esser di circa 5 cc.

In tal guisa si evita il lavaggio del precipitato che del resto eseguito alla pompa e con acqua bollente è abbastanza rapido.

Che si sia proceduto in una maniera o in un'altra si è in presenza di una soluzione alcalina di cromato di potassio, su 10 cc. della quale acidificati con acido solforico si procede al saggio come per la titolazione del liquido molibdico.

Dalla quantità di ossigeno fornito dai 10 cc. di soluzione di cromato risaliremo al volume totale e da questo al peso della sostanza che ha dato quest'ossigeno.

Così, se si avesse a dosare il rame in una data soluzione, poichè i composti ramici con l'idrato di cromo cedono la metà del loro ossigeno, avremo che la relazione esistente fra il rame e l'ossigeno sarebbe di due atomi di rame per uno di ossigeno e più semplicemente di 63 a 8.

Quindi se si fosse trovato che 100 cc. di soluzione ramica hanno

• siccome l'idrato di cromo richiede 3 atomi di ossigeno per trasformarsi in cromato; cosi saranuo necessarie 6 molecole di CuO corrispondenti a 6 Cu per trasformare una molecola di idrato cromico; ($6CuO = 3Cn^2O + 3O$) perciò avremo

$$\frac{(63,3 \times 6) \times 0,32}{203 \text{ (p. m. di } Cr^2O^6H^6)} = 0,58.$$

fornito gr. 0,005 di ossigeno la quantità di rame sarebbe eguale a

$$\frac{63 \times 0,005}{8}.$$

Determinazione
del titolo delle soluzioni di permanganato di potassio.

Il permanganato può essere dosato facilmente rimpiazzando la soluzione di acido ossalico con il liquido molibdico, arrivando agli stessi risultati come lo provano le esperienze qui sotto trascritte.

I. Preparai una soluzione $\frac{N}{100}$ di acido ossalico purissimo e con questa titolai una soluzione di permanganato.

Procedei a tre saggi ed ottenni che 10 cc. di acido richiedevano di permanganato cc. 11,1-11-10,9.

La media delle tre determinazioni essendo di cc. 11 si ha che 10 di permanganato equivalgono a gr. 0,0007272 di ossigeno

$$\frac{0,0008 \times 10}{11} = 0,0007272.$$

La stessa soluzione di permanganato nella quantità di 10 cc. acidulata con acido solforico diluito e puro fu portata al volume di circa 30 riscaldata sino all' ebollizione e fu ritirata dal fuoco, trattata con il liquido molibdico sino a colorazione azzurra persistente.

Impiegai in tre saggi cc. 6,9-6,9 e 7 di reattivo; la media è di cc. 6,93.

Lo stesso liquido molibdico fu immediatamente titolato con la soluzione N. I $\frac{N}{100}$ di bicromato di cui 10 cc. (corrispondenti a 0,0008 di ossigeno), cc. 7,6 media di tre determinazioni che dettero 7,7-7,6-7,5.

Poichè 7,6 di liquido molibdico corrispondono a 0,0008 di ossigeno avremo che i 6,93 richiesti dal permanganato corrisponderanno a gr. 0,0007294

$$\frac{6,93 \times 0,0008}{7,6} = 0,0007294$$

cifra molto vicina a quella trovata con l' acido ossalico eguale a 0,0007272.

Due altre esperienze fatte in tempi diversi e con soluzioni preparate in laboratorio per altri usi dettero risultati analoghi.

II. 10 cc. di soluzione ossalica richiesero di permanganato cc. 10,3, per cui

$$\frac{0,0008 \times 10}{10,3} = 0,0007766.$$

10 cc. di soluzione di permanganato richiesero cc. 7,1 di reattivo molibdico e 10 di soluzione $\frac{N}{100}$ di bicromato cc. 7,3; per cui

$$\frac{7,1 \times 0,0008}{7,3} = 0,000778$$

invece di 0,0007766 trovato con l'acido ossalico.

III. Questa terza esperienza fu fatta con una soluzione empirica di acido ossalico preparata da vari giorni; il risultato non è molto esatto però abbastanza buono; ciò indubbiamente è dovuto all' alterazione subìta dall'acido.

10 cc. di permanganato titolato con l'acido ossalico corrispondono a gr. 0,001272 di ossigeno.

La stessa soluzione richiede di liquido molibdico cc. 10,1 il cui titolo è di cc. 6,1 per 0,0008 di ossigeno

$$\frac{0,0008 \times 10,1}{6,1} = 0,001324.$$

Cifra che ci rappresenta l'ossigeno contenuto nei 10 cc. di permanganato leggermente superiore a quello trovato con acido ossalico.

Determinazione del ferro nei sali ferrici.

I sali ferrici ossidano rapidamente a caldo l' ossido azzurro di molibdeno e la loro determinazione non presenta alcuna difficoltà.

È necessario però un liquido molto diluito.

I. Impiegai una soluzione di cloruro ferrico contenente 0,056 di ferro per cento cc. di soluzione.

Di questa 10 cc. furono acidulati con 1 cc. di acido solforico diluito ed il liquido portato al solito volume di circa 30 cc. fu riscaldato sino all'ebollizione e vi si aggiunse il liquido molibdico sino a colorazione leggermente azzurra.

Si impiegarono in tre saggi cc. 8-7,9-7,8.

Il titolo della soluzione era di cc. 7,8; per cui

$$\frac{0{,}0008 \times 7{,}9}{78} = 0{,}000810.$$

Questa cifra rappresenta l'ossigeno ceduto dai 10 cc. di soluzione ferrica e siccome un atomo di ferro corrisponde a 8 di ossigeno, avremo

$$\frac{56 \times 0{,}00081}{8} = 0{,}00567$$

che rappresenta la quantità di ferro trovato invece di 0,0056.

II. La stessa soluzione nella quantità di 25 cc. portata al volume di circa 70 richiese di reattivo cc. 19,7.

$$\frac{0{,}0008 \times 19.7}{7{,}8} = 0{,}002020$$

$$\frac{56 \times 0{,}002020}{8} + 4 = 0{,}0566\ \%$$

in luogo di 0,056.

III. Una soluzione arbitraria contenente 0,069 di ferro per cento richiese per 10 cc. 8,7-8,6-8,6 di liquido molibdico il cui titolo era di 7 cc. per 0,0008 di ossigeno:

$$\frac{0{,}0008 \times 8{,}6}{8} = 0{,}0009828$$

$$\frac{0{,}0009828 \times 56}{8} = 0{,}00687$$

invece di 0,0069.

Determinazione del piombo.

Questo metallo può essere dosato precipitandolo dapprima o sotto-forma di bicromato, o sotto forma di biossido.

Nel primo caso si raccoglie su filtro il precipitato di cromato e quindi si discioglie in potassa e si passa, in 10 cc. della soluzione, al dosaggio dell'ossigeno : se si è precipitato il piombo allo stato di biossido questo vien fatto bollire con la soluzione alcalina di idrato di cromo.

Con tutti e due questi metodi ho ottenuto buoni risultati.

Determinazione previa precipitazione sotto forma di cromato.

I. Una soluzione di nitrato di piombo corrispondente a gr. 1,079 di piombo $^0/_0$ nella quantità di 10 cc. fu precipitata con bicromato potassico.

Il precipitato fu raccolto su filtro e lavato perfettamente.

Nel recipiente in cui si era precipitato il cromato, e che sulle pareti poteva trattenerne qualche piccola particella, si versò qualche cc. di una soluzione di potassa di media concentrazione e questa fu quindi versata sul filtro contenente il cromato il quale si disciolse completamente.

Si lavò perfettamente ed il liquido risultante fu portato al volume di cc. 200.

La titolazione del reattivo dette un quantitativo di cc. 12,1 per 0,0008 di ossigeno.

10 cc. della soluzione di cromato di piombo acidulati con 2 cc. di acido solforico allungato e puro 11-21 richiesero di liquido molibdico

$$\left.\begin{array}{ll} a & 9,4 \\ b & 9,2 \\ c & 9,3 \\ d & 9,3 \end{array}\right\} \text{media} \quad 9,3;$$

per cui

$$\frac{9,3 \times 200}{10} = 186$$

$$\frac{0,0008 \times 186}{12,1} = 0,01229$$

cifra che ci rappresenta l' ossigeno; ora, siccome due molecole di cromato di piombo contengono 3 atomi di ossigeno attivo avremo 2 Pb (412,8 equivalgono a 30148) o più semplicemente 206,4 a 24; perciò :

$$\frac{0,01229 \times 206,4}{24} = 0,1056.$$

Ossia i 10 cc. di soluzione piombica conterrebbero di piombo gr. 0,1056 invece di 0,1079.

II. Un secondo saggio fu fatto con soluzione piombica contenente di piombo gr. 1 $^0/_0$.

Questa volta invece che disciogliere il cromato sul filtro e quindi lavare, fu introdotto con il filtro nel recipiente graduato; il vaso in cui si era precipitato il cromato fu lavato con potassa e quindi con acqua ed il liquido a mano a mano veniva versato nell'alberella.

Il filtro ed il cromato fu lasciato in digestione con la soluzione potassica per circa un quarto d'ora e quindi il volume del liquido fu portato a 252 cc. onde avere un volume reale di 250 avendo trovato che un filtro delle stesse dimensioni (diametro cm. 9) spostava circa 2 cc. di liquido. Si ebbe il seguente risultato.

Titolo della soluzione molibdica cc. 9,4.

10 cc. di cromato di piombo richiesero

$$\left.\begin{array}{ll} a & \text{cc. } 5,6 \\ b & \quad 5,4 \\ c & \quad 5,5 \end{array}\right\} \text{media } 5,5$$

$$\frac{5,5 \times 250}{10} = 137,5$$

$$\frac{137,5 \times 0,0008}{9,4} = 0,0117$$

$$\frac{0,0117 \times 206,4}{24} = 0,100$$

Dunque il piombo trovato fu in quantità perfettamente eguale a quella esistente nella soluzione.

Determinazione del piombo
previa precipitazione sotto forma di biossido.

Per questa esperienza impiegai le stesse soluzioni precedenti; i risultati sono buoni e la separazione del piombo sotto forma di biossido facile e molto conveniente in parecchi casi; poichè anche il solfato viene dagli ipocloriti trasformato in biossido.

10 cc. di soluzione di nitrato contenente di piombo 1 $^0/_0$, leggermente acidulati con acido nitrico vengono mantenuti per qualche tempo alla temperatura di circa 70 con un eccesso di ipoclorito di calcio (1).

Il biossido di piombo si raccoglie rapidamente al fondo del recipiente; si lascia raffreddare e si filtra il liquido avendo cura di versare sul filtro la minor quantità possibile del precipitato.

Si lava con acqua distillata e bollente sempre con le stesse cautele e si continua sino a che le acque di lavaggio non dieno alcuna reazione con la carta joduro-amidata.

Il biossido di piombo si lava e si filtra molto facilmente e rapidamente.

Nel recipiente dove è rimasta la maggior quantità di biossido si pone il filtro e vi si aggiungono 10 cc. di soluzione di allume di cromo (10 $^0/_0$) e circa 30 cc. di potassa almeno al 30 $^0/_0$.

Si lascia in digestione per qualche tempo e quindi si scalda lentamente sino all'ebollizione avendo cura di agitar bene tutta la massa; sopra tutto allorchè l'idrato di cromo precipitato rende facili i sussulti.

Si mantiene all'ebollizione per circa 15 minuti e quindi si allunga con acqua bollente.

Il precipitato si deposita rapidamente e si ha un liquido giallo di cromato di piombo sciolto in un eccesso di potassa.

Il precipitato può esser separato per filtrazione; ovvero operando più rapidamente si può allungare il liquido ad un dato volume e tener conto dello spazio occupato dal filtro e dal precipitato (2).

(1) Se la soluzione di piombo è molto acida conviene diminuirne l'acidità con carbonato od ossido di calcio.

(2) Ho calcolato che il precipitato di idrato di cromo fornito dai 10 cc. di allume occupa uno spazio di circa 5 cc. ed il filtro del diametro di 9 cm. circa 2 cc.

Questi numeri potranno essere adottati anche per le altre determinazioni basate sull'ossidazione dell'idrato cromico.

Nel saggio che descrivo filtrai e lavai mediante la pompa ed ottenni un volume di 250 cc.

10 di questi acidulati con acido solforico richiesero di liquido molibdico, il cui titolo era di 13,1,

$$\left.\begin{array}{lll} a & \text{cc.} & 5,2 \\ b & & 5,1 \\ c & & 5,1 \end{array}\right\} \text{media } 5,13$$

$$\frac{5,13 \times 250}{10} = 128,25$$

$$\frac{128,25 \times 0,0008}{13,1} = 0,007832$$

e poichè l'idrato cromico riduce il biossido a protossido il rapporto fra il piombo del biossido ed il suo ossigeno attivo è di un atomo di piombo. per uno di ossigeno, avremo :

$$\frac{0,007832 \times 206,4}{16} = 0,101$$

sicchè i 10 cc. di nitrato di piombo conterrebbero di piombo gr. 0,101 invece di 0,100.

II. La soluzione in prova contiene di piombo gr. 1,079 %.

10 cc. vengono trattati come sopra ma in luogo di separare il precipitato per filtrazione, il liquido viene portato a cc. 257 per avere un volume reale di 250 ed una parte viene filtrata su filtro asciutto.

10 cc. di questa soluzione acidulati con acido solforico richiesero :

$$\left.\begin{array}{lll} a & \text{cc.} & 5,7 \\ b & & 5,6 \\ c & & 5,5 \end{array}\right\} \text{media } 5,6$$

Il titolo della reattiva molibdica era di cc. 13,4.

$$\frac{5,6 \times 250}{10} = 140$$

$$\frac{140 \times 0{,}0008}{13{,}4} = 0{,}008358$$

$$\frac{0{,}008358 \times 206{,}4}{16} = 0{,}1078$$

in luogo di 0,1079.

Dosaggio dell'argento.

Dai saggi fatti risulta che allorchè l'argento si trova sotto forma di nitrato, le cifre che si ottengono sono un po' più alte delle normali perchè l'acido nitrico reagisce leggermente sul liquido molibdico.

Ho ottenuto invece buoni risultati sia separando l'argento sotto forma di cloruro, sia avendolo in soluzione allo stato di solfato.

10 cc. di una soluzione $\frac{N}{10}$ di argento vennero trattati con il miscuglio di idrato potassico ed allume di cromo e mantenuti alla ebollizione per circa un quarto d'ora [1].

L'ossido di argento viene ridotto dall'idrato cromico ad argento metallico. La relazione esistente perciò fra l'argento e l'ossigeno che ossida l'idrato cromico è di 2 atomi di argento per uno di ossigeno, ossia di 108 per 8.

Compiuta la reazione si filtrò e si ebbe un volume di cc. 250.

Il titolo del liquido molibdico era di cc. 7,5 per 0,0008 di ossigeno.

10 cc. della soluzione in prova richiesero di reattivo

a	cc.	3,5	media 3,4
b		3,3	
c		3,4	
d		3,4	

per cui

$$\frac{3{,}4 \times 250}{10} = 83{,}3$$

[1] Se il liquido fosse troppo acido conviene aggiungere una più grande quantità di potassa ovvero neutralizzarlo prima dell'aggiunta del liquido cromico.

$$\frac{83,3 \times 0,0008}{7,5} = 0,00888$$

$$\frac{0,00888 \times 108}{8} = 0,119$$

invece di 0,108.

Un secondo saggio eseguito nelle stesse condizioni salvo che si tralasciò la filtrazione dette un risultato eguale a 0,121.

Questa differenza in più è dovuta all' acido nitrico come lo dimostrano i due saggi seguenti.

I. 10 cc. della stessa soluzione vennero precipitati con acido cloridrico ed il cloruro raccolto su filtro e lavato, venne inieme al filtro trattato con la soluzione cromica.

Dopo filtrazione e lavaggi ottenni un volume di cc. 250 di cui 10 cc. richiesero di reattivo molibdico, il cui titolo era di cc. 7,5,

a cc. 3,1
b 3,0 } media 3,03
c 3,0

$$\frac{250 \times 3,03}{10} = 75,75$$

$$\frac{75,75 \times 0,0008}{7,5} = 0,00808$$

$$\frac{0,00808 \times 108}{8} = 0,109$$

invecr di 0,108.

II. 10 cc. della stessa soluzione vennero acidulati con acido solforico ed evaporati quasi a siccità per scacciare l'acido nitrico. Il residuo ripreso con acqua fu trattato come sopra salvo che il precipitato di idrato cromico non fu separato per filtrazione ma portato tutto il liquido al volume di 255 onde avere un volume reale di 250 e quindi una parte fu filtrata su filtro secco.

10 cc. richiesero di reattivo dello stesso titolo del precedente,

$$\left.\begin{array}{lll} a & \text{cc.} & 3,2 \\ b & & 3,1 \\ c & & 3,0 \end{array}\right\} \text{media } 3,1$$

$$\frac{250 \times 3,1}{10} = 77,5$$

$$\frac{77,5 \times 0,0008}{7,5} = 0,00826$$

$$\frac{0,00826 \times 108}{8} = 0,111$$

Dosaggio del rame.

Si procede nell' istessa maniera che per l' argento evitando di impiegare soluzioni di nitrato.

L'idrato cromico reagisce sull' ossido ramico riducendolo a rameoso di maniera che 2 atomi di rame corrispondono a uno di ossigeno ovvero 63 : 8.

I. 10 cc. di una soluzione, contenente 1,4496 di rame per cento, fu trattata come sopra ed il liquido filtrato portato al volume di cc. 250.

10 cc. di questo liquido richiesero

$$\left.\begin{array}{lll} a & \text{cc.} & 11,7 \\ b & & 11,7 \\ c & & 11 \end{array}\right\} \text{media } 11,66$$

di liquido molibdico il cui titolo era di cc. 12,7 per 0,0008 di ossigeno

$$\frac{11,66 \times 250}{10} = 291,5$$

$$\frac{291,5 \times 0,0008}{12,7} = 0,01836$$

$$\frac{0,01836 \times 63}{8} = 0,1443$$

invece di 0,1449.

II. 10 cc. di una soluzione contenente 1 % di rame furono trattati come di abitudine se non che in luogo di separare l' idrato cromico per filtrazione, tutto fu portato al volume di cc. 205 per avere un volume reale di 200.

Si filtrò per filtro asciutto ed ottenni i seguenti risultati.

Titolo della soluzione molibdica cc. 11,6.

Soluzione molibdica per 10 cc.

a cc.	9,3	
b	9,1	media 9,2
c	9,2	

$$\frac{9,2 \times 200}{10} = 184$$

$$\frac{184 \times 0,0008}{16,6} = 0,012689$$

$$\frac{0,012689 \times 63}{8} = 0,0999$$

in luogo di 0,100.

Dosaggio del mercurio.

Si procede come per l'argento e per il rame evitando soluzioni nitriche.

Si può dosare il mercurio sì che si trovi al massimo o al minimo.

Tanto l'ossido mercurico che il mercurioso sono ridotti dall'idrato cromico a mercurio metallico.

La relazione esistente fra l' ossigeno consumato ed il metallo è per l'ossido mercurico di un atomo di mercurio, per uno di ossigeno, ossia di 100 : 08 per i mercuriosi, di 2 di mercurio, per uno di ossigeno o più semplicemente di 200 : 8 = 100 : 4.

Per i saggi eseguiti ho adoperato una soluzione di cloruro mercurico di già esistente in laboratorio e che conteneva di Hg 0,738 per cento cc. di soluzione; di questa 10 cc. trattati con idrato cromico, dopo filtrazione fornirono un volume di cc. 250.

25 cc. di questa soluzione richiesero di liquido molibdico, il cui titolo era di 11,2,

$$\left.\begin{array}{ll} a \text{ cc.} & 8,4 \\ b & 8,3 \\ c & 8,2 \\ d & 8,3 \end{array}\right\} \text{media } 8,3$$

$$\frac{8,3 \times 250}{25} = 83$$

$$\frac{83 \times 0,0008}{11,3} = 0,0058761$$

$$\frac{0,0058761 \times 100}{8} = 0,07345$$

per cui 100 cc. di soluzione conterrebnero di mercurio gr. 0,7345 invece di 0,738.

II. 20 cc. della stessa soluzione di cloruro mercurico furono trattati come sopra; 10 cc. del liquido ottenuto il cui volume era di 250 richiesero di reattivo il cui titolo era di 7,5

$$\left.\begin{array}{ll} a \text{ cc.} & 4,5 \\ b & 4,4 \\ c & 4,4 \\ d & 4,3 \end{array}\right\} \text{media } 4,4$$

$$\frac{4,4 \times 250}{10} = 110$$

$$\frac{110 \times 0,0008}{7,5} = 0,01173$$

$$\frac{0,01173 \times 100}{8} = 0,1466$$

Siccome si erano presi 20 cc. di soluzione mercurica moltiplicando la cifra ottenuta per 5 avremo la quantità di mercurio trovata per cento cc. di soluzione che è uguale a 0,733 in luogo di 0,738.

III. In questo terzo saggio, fatto anche su 20 cc. di soluzione

mercurica, il liquido non fu separato per filtrazione dall'idrato cromico; ma il miscuglio fu portato al volume di 255 per avere un volume reale di 250 e quindi filtrato per filtro secco.

10 cc. di questo liquido richiesero in quattro saggi

a	cc.	4,5
b		4,4
c		4,4
d		4,4

di reattivo molibdico; sicchè si può concludere che si ebbe lo stesso risultato che nel saggio precedente.

Dosaggio del nichel e cobalto.

Si procede a questa determinazione trasformando i sali di questi metalli nei rispettivi sesquiossidi riscaldandoli con ipoclorito di calcio ovvero con ipobromito sodico.

Tanto il sesquiossido di nichel che quello di cobalto sono ridotti a protossido dalle soluzioni alcaline di idrato cromieo. Il sesquiossido di nichel è ridotto con grande facilità anche a freddo, mentre quello di cobalto richiede una prolungata ebollizione.

Questi due sesquiossidi dispongono ciascuno di un atomo di ossigeno attivo; per cui due atomi di metallo equivalgono ad uno di ossigeno.

La maniera di procedere è la stessa di quella usata per il perossido di piombo.

Nichel. — 10 cc. di una soluzione contenente gr. 1,2345 di meallo per 100 cc. di soluzione nitrica, dopo il solito trattamento dette un volume di 200 cc. di soluzione di cromato.

Di questa 10 cc. richiesero

a	cc.	6,5	media 6,45
b		6,4	
c		6,5	
d		6,4	

di soluzione molibdica il cui titolo era di 6,1.

$$\frac{6,1 \times 200}{10} = 129$$

$$\frac{129 \times 0,0008}{6,1} = 0,016918$$

$$\frac{0,016918 \times 58,6}{8} = 0,12404$$

invece di 0,12345 quantità di nichel contenuta nei 10 cc. impiegati.

Cobalto. — Soluzione in prova gr. 1 di metallo in 100 cc. di soluzione nitrica.

Volume totale dopo il solito trattamento cc. 200.

Titolo della soluzione molibdica cc. 6 : se ne impiegarono in tre saggi

a cc. 5,2
b 5,1 } media 5,13
c 5,1

$$\frac{5,13 \times 200}{10} = 102,6$$

$$\frac{102,6 \times 0,0008}{6} = 0,01368$$

$$\frac{0,01368 \times 58,7}{6} = 0,10037$$

invece di 0,100 quantità di cobalto contenuto nei 10 cc. di prova

---

Dai risultati esposti apparisce adunque come il reattivo molibdico possa avere vari usi che si potrebbero anche estendere ad altre sostanze come gl' ipocloriti, il cloruro d' oro, di platino, il minio ecc., sostanze che io non ho esaminato, ma che però ho constatato aver la proprietà di ossidare facilmente l'idrato cromico.

L' inconveniente che si può riscontrare nel liquido molibdico è la necessità di operare su soluzioni molto diluite; ma prescindendo dal suo impiego, ciò che a me sembra degno di un certo interesse si è: la facilità con cui l'idrato cromico viene trasformato in cromato da parecchi ossidi.

La formazione del cromato se si separa con un eccesso di idrato cromico e potassico è sempre quantitativa ed io ritengo molto opportuno l'impiego di questo reattivo: e qualora, si avessero soluzioni molto concentrate, che non si credesse conveniente diluire si potrebbe utilizzare per dosare il cromato formato la nota reazione dell'iposolfito sodico in presenza dello joduro potassico ed acido cloridrico.

Io ritengo inoltre che l'idrato cromico possa rendersi utile anche nell'analisi di varie leghe e di questo soggetto mi occuperò in seguito.

Pavia. Laboratorio di Chimica generale. Maggio 1896.

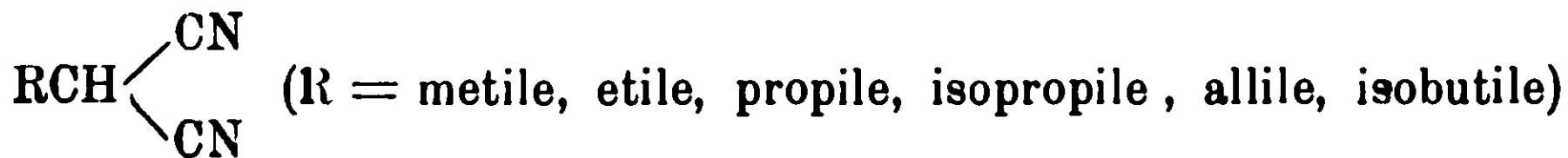
Derivati del malonitrile e loro riduzione;

di G. ERRERA ed E. BERTÈ.

(*Giunta il 31 maggio 1896*).

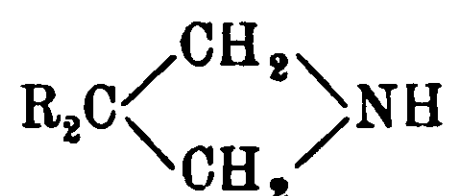
Nel N. 7 del Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft testè giuntoci, troviamo annunciata una memoria di H. Schmidtmann su alcuni derivati del malonitrile. Benchè ignoriamo di quali derivati si tratti, poichè da qualche tempo ci occupiamo della preparazione e dello studio di alcuni omologhi del malonitrile, crediamo opportuno pubblicare sin d'ora i risultati ottenuti anche se non tutti completi.

Henry [1] descrisse parecchi omologhi del malonitrile della forma

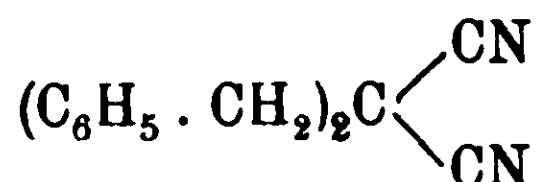
$$RCH\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix}$$ (R = metile, etile, propile, isopropile, allile, isobutile)

ottenuti trasformando gli eteri cianacetici sostituiti corrispondenti prima in amidi, poi per azione della anidride fosforica in nitrili. Li descrisse come liquidi nelle condizioni ordinarie, che esposti alla luce si colorano più o meno facilmente ed hanno un comportamento chimico che induce a considerarli come aldeidi nelle quali l'atomo di ossigeno sia sostituito da due gruppi CN.

(1) Jahr. 1889, 637.

Il prodotti da noi ottenuti rispondono invece alla formola generale $R_2C\begin{smallmatrix}CN\\CN\end{smallmatrix}$ (R = metile, etile, propile, benzile) e furono preparati dalle cianacetamidi bisostituite [1] corrispondenti, per riscaldamento con anidride fosforica; il rendimento è teorico. Sono tutte sostanze solide, cristallizzate, molto stabili, che non presentano alla luce la alterabilità dei nitrili di Henry, sicuramente perchè non contengono più il gruppo CH. Per azione dell'idrogeno nascente (sodio ed alcool) speravamo poter trasformare i suddetti nitrili nelle diamine corrispondenti e queste in omologhi della trimetilenimina della forma

$$R_2C\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}NH$$

Invece, come abbiamo potuto constatare sinora con sicurezza per il derivato dibenzilico e con molta probabilità bipropilico, la reazione va in modo differente, uno dei gruppi CN si elimina come cianuro di sodio, e come prodotti principali si ottengono amine primarie della forma $R_2CH \,.\, CH_2 \,.\, NH_2$ ed amidi $R_2CH \,.\, CONH_2$. Insomma dai derivati del malonitrile la soda alcoolica elimina un gruppo CN colla stessa facoltà colla quale elimina un carbossile dai derivati dell'acido malonico.

Dibenzilmalonitrile

$$(C_6H_5 \,.\, CH_2)_2C\begin{smallmatrix}CN\\CN\end{smallmatrix}$$

Si può ottenere questo composto per azione del sodio e del cloruro di benzile sul malonitrile $CN \,.\, CH_2 \,.\, CN$ in soluzione nell'alcool assoluto; il metodo non è però da consigliare perchè il rendimento è scarso (da gr. 5,8 di malonitrile risultarono soltanto gr. 6 del derivato dibenzilico) e perchè anche la preparazione del malonitrile è accompagnata da perdite considerevoli. Anche distillando a pressione diminuita il miscuglio di anidride fosforica e cianace-

[1] Errera, Gazz. chim ital. XXVI, I, 197.

tamide, benchè il rendimento sia molto migliore del 25 % ottenuto da Henry (1) che operò a pressione ordinaria, non riuscimmo mai a superare il 50 % della quantità teorica.

Molto più conveniente è, come fu già accennato nella memoria di uno di noi già citata, riscaldare la dibenzilcianacetamide con poco più della quantità equimolecolare di anidride fosforica. Si mescolano intimamente le due sostanze e la miscela si porta in bagno d'olio alla temperatura di 170-180°, si lascia quindi raffreddare. Prima che il prodotto si solidichi, lo si decanta, e sull'acido metafosforico che rimane aderente al fondo del pallone, si versa cautamente dell'acqua; questa discioglie l'acido, ed il dibenzilmalonitrile che resta indisciolto si unisce a quello separato precedentemente per decantazione e si cristallizza dall'alcool. Da gr. 53 dell'amide si ottennero in tal modo gr. 47 di nitrile invece di gr. 49 richiesti dalla teoria.

Il dibenzilmalonitrile è insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell' alcool caldo, molto meno nel freddo. Cristallizza da questo solvente in laminette allungate, incolore, splendenti che fondono a 130°; riscaldato rapidamente distilla verso i 360°, ma il distillato è colorato fortemente in giallo per incipiente decomposizione.

All'analisi diede i risultati seguenti :

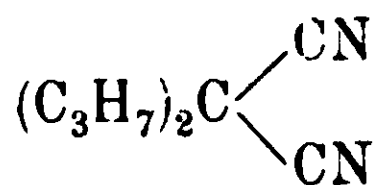
Da gr. 0,3298 di sostanza si ottennero gr. 0,1809 di acqua e gr. 1,0010 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2429 di sostanza si svilupparono cmc. 26,5 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 739,4 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}N_2$
C	82,78	82,93
H	6,09	5,69
N	11,57	11,38

Bipropilmalonitrile

$$(C_3H_7)_2C\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$$

Questo composto fu preparato come il precedente, riscaldando

(1) C. R. **102**, 1394 — Jahr. 1886, 537.

cioè verso i 170° la bipropilcianacetamide con poco più della quantità equimolecolare di anidride fosforica. Sciolto in acqua l' acido metafosforico, il nitrile che si separa solido si può purificare, sia cristallizzandolo dall' etere di petrolio, sia distillandolo col vapor d'acqua; il rendimento è come negli altri casi quasi teorico.

Il bipropilmalonitrile è insolubile nell'acqua, facilmente solubile nei solventi ordinari, dall'etere di petrolio si separa in grossi cristalli incolori, fonde a 46-47°, bolle a 223°,5 (colonna nel vapore).

All'analisi diede i risultati seguenti :

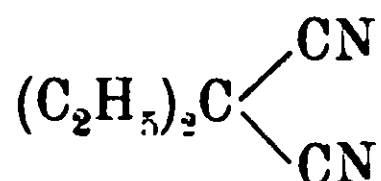
Da gr. 0,2861 di sostanza si ottennero gr. 0,2401 di acqua e gr. 0,7540 di anidride carbonica.

Da gr. 0,3680 di sostanza si svilupparono cmc. 59 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 757,6 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_{14}N_2$
C	71,88	72,00
H	9,32	9,33
N	18,69	18,67

Bietilmalonitrile

$$(C_2H_5)_2C\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$$

Fu ottenuto come il precedente e con lo stesso rendimento, fu purificato per distillazione con vapor d' acqua. Così preparato il bietilmalonitrile si presenta in masse cristalline, incolore, di odore leggiero aromatico che ricorda lontanamente quello della canfora; è quasi insolubile nell' acqua, facilmente solubile nei solventi ordinari; si può cristallizzare dall'etere di petrolio, l' operazione va fatta però con cautela se si vogliono evitare delle perdite, il nitrile essendo volatile anche a temperatura ordinaria. Fonde a 44-45°, bolle a 195-195°,5 (colonna nel vapore).

All'analisi si ottennero i numeri seguenti :

Da gr. 0,3150 di sostanza risultarono gr. 0,2301 d'acqua e gr. 0,7905 di anidride carbonica.

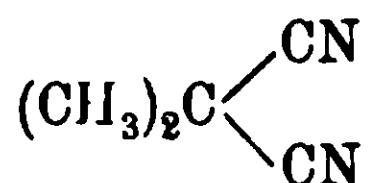
Da gr. 0,1925 di sostanza si svilupparono cmc. 37,8 di azoto alla

temperatura di 19°,5 ed alla pressione ridotta a zero di 757,9^{mm}.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_{10}N_2$
C	68,44	68,85
H	8,17	8,20
N	22,67	22,95

Bimetilmalonitrile

$$(CH_3)_2C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix}$$

Fu preparato come gli altri composti analoghi e purificato per distillazione col vapor d'acqua. È bene asciugarlo sotto una campana in presenza di cloruro di calcio e non all'aria libera, per la sua grande volatilità anche a temperatura ordinaria.

Il bimetilmalonitrile si presenta in masse cristalline incolore, di odore leggiero aromatico e analogo a quello della canfora, sulle pareti dei recipienti che lo contengono sublima in aghi sottili, è poco solubile nell' acqua, facilmente solubile negli altri solventi ordinari, fonde a 31-32°, bollo a 169°,5 (colonna nel vapore).

All'analisi diede i risultati seguenti :

Da gr. 0,2255 di sostanza si ebbero gr. 0,1384 d'acqua e gr. 0,5300 di anidride carbonica.

Da gr. 0,1430 di sostanza si svilupparono cmc. 37,4 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 755,6 mm.

E su cento parti :

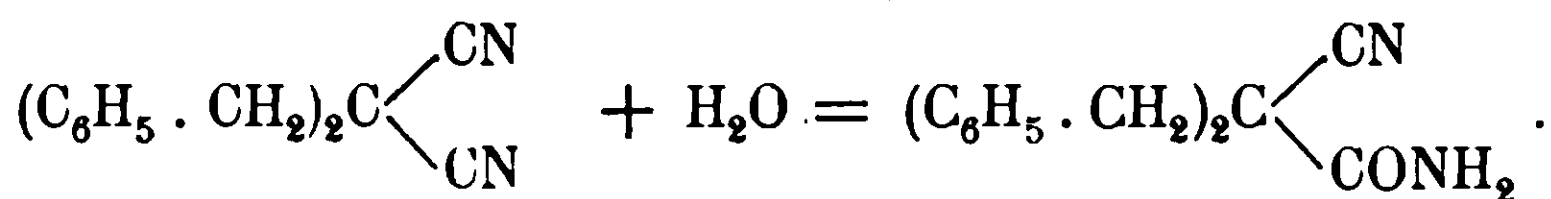
	trovato	calcolato per $C_5H_6N_2$
C	64,10	63,83
H	6,82	6,38
N	29,87	29,79

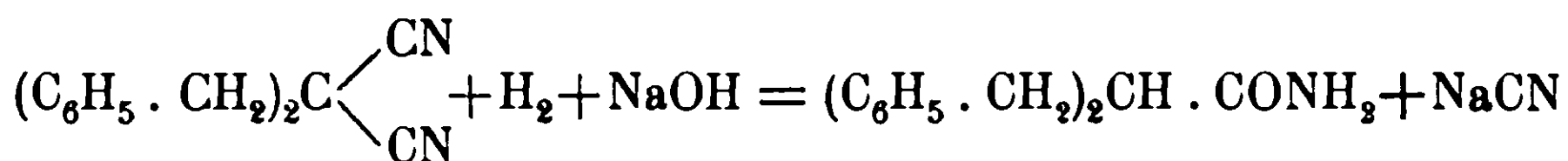
Riduzione del dibenzilmalonitrile.

In una soluzione bollente di 10 grammi di dibenzilmalonitrile in 80 grammi di alcool a 99°, si introducono poco a poco 20 gr. di sodio, aggiungendo nuovo alcool ogniqualvolta il metallo si di-

scioglie con difficoltà. Terminata la reazione, durante la quale si sviluppa un gaz di odore ammoniacale, si aggiunge acqua, si neutralizza con acido cloridrico e quindi si fa bollire per scacciare l'alcool; si nota quando si acidifica un forte odore di acido cianidrico. Il liquido, dal quale già a caldo e più per raffreddamento si sono separate delle goccie oleose, si agita ripetutamente con etere che discioglie le sostanze che non hanno proprietà basiche, mentre la base combinata all'acido cloridrico rimane nel liquido acquoso.

La soluzione eterea svaporata lascia un residuo che ben presto solidifica, il cui peso raggiunge circa la metà del nitrile impiegato e del quale per cristallizzazioni ripetute alternativamente dall'alcool e dalla benzina si riesce ad isolare due sostanze cristallizzate, l'una fondente a 163-164°, l'altra 128-129°. La prima non è altro che la dibenzilcianacetamide già descritta da uno di noi (loco citato) e formatasi per idratazione parziale del nitrile, secondo la equazione

$$(C_6H_5 \,.\, CH_2)_2C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CN\end{matrix} + H_2O = (C_6H_5 \,.\, CH_2)_2C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CONH_2\end{matrix}.$$

La seconda è la amide dell'acido dibenzilacetico, già descritta da Schneidewind [1], e risultante in virtù della equazione

$$(C_6H_5 \,.\, CH_2)_2C\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CN\end{matrix} + H_2 + NaOH = (C_6H_5 \,.\, CH_2)_2CH \,.\, CONH_2 + NaCN$$

Una determinazione di azoto diede il seguente risultato:

Da gr. 0,2990 di sostanza si svilupparono cmc. 15,9 di azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 754,2 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{17}NO$
N	5,98	5,86

Il liquido acquoso concentrato si rapprende per raffreddamento

[1] Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 1328.

in una massa di lunghi aghi bianchi setacei del cloridrato di una base, il quale non è però ancora perfettamente puro, tanto è vero che si discioglie in una piccola quantità di acqua calda, dando un liquido limpido, ma la soluzione si intorbida, più o meno a seconda dei casi, per aggiunta di acqua. Ciò dipende dal fatto che le soluzioni acquose concentrate del cloridrato sono capaci di tener disciolte quantità notevoli delle sostanze non basiche sopra accennate. Per raggiungere la purificazione completa è necessario, o sbattere ripetutamente con etere la soluzione acquosa diluita del cloridrato, o meglio mettere in libertà la base con idrato potassico, discioglierla nell'etere e precipitare il cloridrato della soluzione eterea mediante acido cloridrico gazoso.

β-*Dibenziletilamina*

$$(C_6H_5 \,.\, CH_2)_2CH \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 \,.$$

La base libera è un liquido denso, di odore aliaceo ammoniacale, insolubile nell'acqua che non fu ulteriormente esaminato.

Il cloridrato $(C_6H_5 \,.\, CH_2)_2CH \,.\, CH_2 \,.\, NH_3Cl$ è facilmente solubile nell'acqua bollente, molto meno nella fredda, pochissimo nell'acqua fortemente acidulata con acido cloridrico, è insolubile nell' etere, solubilissimo nell' alcool, fonde a 189–190^0. Dall' acqua cristallizza in lunghi aghi bianchi setacei che all'analisi diedero i numeri seguenti :

Da gr. 0,2469 di sostanza si ottennero gr. 0,1723 di acqua e gr. 0,6640 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2998 di sostanza si svilupparono cmc. 14,2 di azoto alla temperatura di 21^0 ed alla pressione ridotta a zero di 756,4 mm.

Da gr. 0,3346 di sostanza si ottennero gr. 0,1815 di cloruro di argento.

E su cento parti :

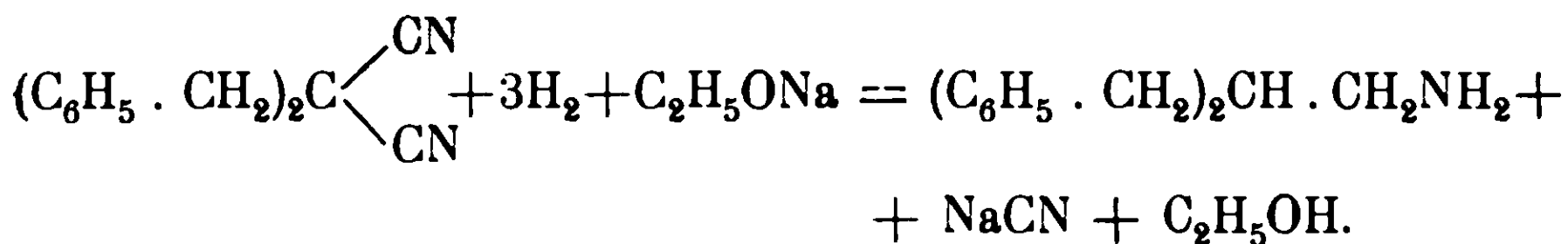
	trovato	calcolato per $C_{16}H_{19}N \,.\, HCl$
C	73,35	73,42
H	7,75	7,65
N	5,45	5,35
Cl	13,42	13,57

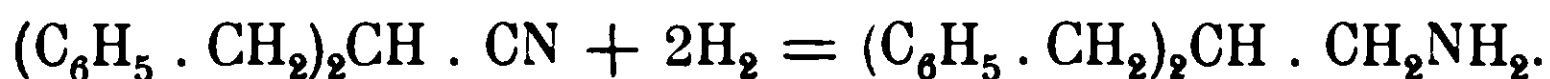
Il cloroplatinato $[C_6H_5 . CH_2)_2CH . CH_2 . NH_3]_2PtCl_6$ si precipita dalle soluzioni acquose del cloridrato per aggiunta di cloruro di platino sotto forma di polvere gialla. Cristallizza dall' acqua bollente in laminette splendenti, color giallo d' oro, che fondono a 216-218^0 decomponendosi.

Una determinazione di platino diede :

	trovato	calcolato per $C_{32}H_{38}N_2 . H_2PtCl_6$
Pt	22,21	22,58

I dati analitici conducono alla formula $C_{16}H_{19}N$ per la base libera, la quale si sarebbe formata dal nitrile per addizione di sei atomi di idrogeno ed eliminazione di una molecola di acido cianidrico secondo la equazione

$$(C_6H_5 . CH_2)_2C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix} + 3H_2 + C_2H_5ONa = (C_6H_5 . CH_2)_2CH . CH_2NH_2 + $$
$$+ NaCN + C_2H_5OH.$$

Se la base è realmente, come lo indica la equazione, la β-dibenziletilamina, la si deve ottenere in modo più diretto per riduzione del dibenzilacetonitrile ([1]), ed infatti una soluzione di questo composto nell' alcool assoluto bollente dà per azione del sodio, e con ottimo rendimento, una base identica a quella preparata dal dibenzilmalonitrile

$$(C_6H_5 . CH_2)_2CH . CN + 2H_2 = (C_6H_5 . CH_2)_2CH . CH_2NH_2.$$

È poi rimarchevole che la base ottenuta nell' uno e nell' altro modo, ad onta che sia primaria, riscaldata con potassa alcoolica e cloroformio non manda l' odore caratteristico delle carbilamine.

La β-dibenziletilamina ha proprietà interessanti dal punto di vista farmacologico. Il professore Gaglio che ebbe la cortesia di fare qualche esperienza sul cloridrato della base tanto ottenuta dal dibenzilmalonitrile, quanto dal dibenzilacetonitrile mi comunica a questo riguardo gentilmente quanto segue.

([1]) Cassirer, Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 3028.

La sostanza è velenosa, 30 centigrammi iniettati sotto la cute di un coniglio determinano convulsioni della durata di qualche ora e morte con fenomeni asfittici. Una soluzione della sostanza instillata nell'occhio di un coniglio produce un'anestesia locale duratura ed irritazione della congiuntiva.

Sulle esperienze di riduzione del dipropilmalonitrile, non ancora condotte a termine, speriamo poter riferire tra breve. Però dai risultati ottenuti sinora pare che la reazione proceda in modo analogo a ciò che avviene per il dibenzilmalonitrile.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Maggio 1896.

Azione dell' acido nitroso sopra alcune ossime della serie della canfora;

nota di A. ANGELI ed E. RIMINI.

(Giunta il 6 giugno 1896).

In un lavoro precedente noi abbiamo dimostrato come, per azione dell'acido nitroso sopra la canforossima, si ottenga un prodotto da noi chiamato pernitrosocanfora

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 ,$$

nel quale molto probabilmente è contenuto l'aggruppamento

$$>CN_2O_2 .$$

Per azione del bromo, nelle opportune condizioni, la pernitrosocanfora dà un bromoderivato

$$C_{10}H_{15}BrN_2O_2 ,$$

il quale, per trattamento con alcali, facilmente si trasforma in un isomero, l'isobromopernitrosocanfora.

Tutti questi composti, per trattamento con acido solforico concentrato, perdono una molecola di protossido d'azoto per dare ori-

gine a prodotti non saturi, che possiedono caratteri del tutto diversi da quelli di cui si è partiti. La pernitrosocanfora infatti, per azione di questo reattivo, dà origine ad una sostanza di natura chetonica che noi chiamammo *isocanfora* :

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = N_2O + C_{10}H_{16}O \,.$$

La bromopernitrosocanfora, e con maggior facilità ancora l'isobromopernitrosocanfora, oltre al protossido di azoto perdono anche una molecola di acido bromidrico. In tal modo si forma l' *isocanfenone*, un composto cristallino che all'aria facilmente si altera:

$$C_{10}H_{15}BrN_2O_2 = N_2O + HBr + C_{10}H_{14}O \,.$$

Noi abbiamo naturalmente cercato di estendere questa reazione anche ad altre ossime, ma come era da aspettarsi , l' andamento può essere molto diverso, e nella maggior parte dei casi si ottengono prodotti di tutt'altra natura.

In modo analogo alla canforossima, si comporta l' ossima del canfenone, che per azione dell'acido nitroso facilmente si trasforma nel pernitrosocanfenone.

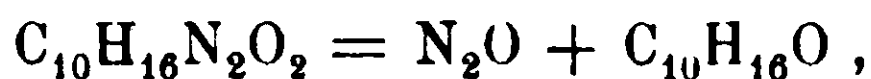
Anche dall' ossima del mentono si ottiene un derivato che per azione dell'acido solforico concentrato si decompone con sviluppo gassoso.

Siccome però il prodotto è liquido e facilmente alterabile, i risultati forniti dall'analisi non ci permettono per ora di pronunciarci con sicurezza intorno alla sua natura.

Migliori risultati abbiamo invece potuto avere dallo studio dell'ossima del fencone, isomera, come è noto, con la canforossima.

Anche questa sostanza, per azione dell'acido nitroso, dà un magnifico pernitrosoderivato, il quale per trattamento con acido solforico concentrato si decompone con sviluppo di protossido d'azoto.

È notevole che il prodotto chetonico, il quale in tal modo si forma :

$$C_{10}H_{16}N_2O_2 = N_2O + C_{10}H_{16}O \,,$$

è *identico all'isocanfora.*

Come noi abbiamo già dimostrato, l'isocanfora, molto probabilmente, è da considerarsi come un derivato del metacimolo.

Che il fencone possa dare origine a derivati del metacimolo è già noto da lungo tempo; non si comprende invece egualmente bene come anche dalla canfora, per mezzo della stessa reazione, si arrivi ad una identica sostanza.

Alcuni nuovi derivati del veratrol;

nota di AUSONIO DE GASPARI.

(*Giunta l'8 giugno 1896*).

Azione del bromo sul veratrol. — Il veratrol è assai facilmente attaccato dal bromo ([1]). Non è guari, il Brüggemann facendo agire sul veratrol disciolto in quattro volte il suo peso di tetracloruro di carbonio una corrente di vapori di bromo, ha ottenuto il bibromo derivato, identico a quello già avuto da Merck. Ripetendo queste esperienze, io ho potuto constatare che se i vapori di bromo passano diluiti da una corrente di aria, si ottiene facilmente il monobromo composto.

Gr. 10 di veratrol, disciolti in gr. 50 di acido acetico, si pongono in un palloncino, raffreddato da corrente di acqua fredda e comunicante con altro palloncino contenente la quantità calcolata di bromo (circa gr. 4) e con un aspiratore. In questo modo si ottiene una corrente di vapori di bromo assai diluita; e si nota che il liquido rimane affatto incoloro: soltanto verso la fine della reazione appare una leggera colorazione giallognola. L'esperienza dura circa 24 ore. Neutralizzato l'acido acetico con soluzione di carbonato sodico, precipita un olio pesante, biancastro: questo prodotto contiene in soluzione piccola quantità di bibromo, come potei accorgermi dal residuo della distillazione. Trattato infatti questo residuo con alcool bollente, si ottengono cristalli aghiformi, fondenti a 92°, che l'analisi ha confermato essere di bibromoveratrol. Due distillazioni in corrente di vapor d'acqua bastano per ottenere il monobromoveratrol in stato di sufficiente purezza: è allora incoloro, fortemente rifrangente e di odore gradito. Distilla a 254°,5-256°. Il rendimento è di circa l'85 %.

([1]) Merck, Annalen CVIII, 60. — Brüggemann, Journal für pr. chem. N. 4-5, 1896.

La determinazione di bromo, fatta col metodo di Carius, ha dato i seguenti risultati :

I. gr. 0,4836 di sostanza diedero gr. 0,4162 di AgBr.
II. gr. 0,5475 „ „ gr. 0,4732 di AgBr.

	calcolato per	trovato	
	$C^6H^3(OCH^3)^2.Br$	I.	II.
Br $^0/_0$=	36,86	36,62	36,76

Azione dell'acido nitrico sul monobromoveratrol.—Questo composto si nitra assai facilmente. Con acido nitrico della densità di 1,36 la reazione è piuttosto blanda. Per diluizione con molta acqua precipita un prodotto giallo, amorfo, che cristallizza dall'alcool diluito, dove è solubilissimo, in sottili aghi giallo-citrino chiari fondenti a 124^0,5-125. Sublima, decomponendosi in parte con deflagrazione. In corrente di vapor d'acqua distilla inalterato.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati :

Per gr. 0,4435 si ebbero cc. 21 di azoto a 751 mm. di pressione e a 14^0,5.

	calcolato per $C^6H^2(OCH^3)^2.NO^2Br$	trovato
Azoto $^0/_0$=	5,34	5,47

È dunque un mononitrobromoveratrol.

Con acido nitrico fumante a 1,48 di densità si ottiene del pari il derivato mononitro. Con miscela di acido solforico e di acido nitrico fumante a parti uguali la reazione è assai energica e conviene raffreddare. Diluendo con molta acqua, precipita un prodotto giallo cupo, amorfo, che raccolto su filtro e cristallizzato dall'alcool si presenta in minute laminette formate da unione di aghi, e fondenti a 113-114^0. È pur esso volatile in corrente di vapor d'acqua.

La determinazione dell'azoto ha dato questo risultato :

Per gr. 0,2882 di sostanza, cc. 23 di N a 755 mm. e a 14^0.

	calcolato per $C^6H(OCH^3)^2(NO^2)^2Br$	trovato
N $^0/_0$=	9,12	9,23

trattasi cioè di binitrobromoveratrol.

Ho tentato di preparare un trinitrobromoderivato, ma il risultato è stato negativo.

Azione dell'acido solforico sul veratrol. — Gr. 10 di veratrol sono stati messi a contatto di gr. 20 di acido solforico del commercio (66° Beaumè = 1,84 di densità). Il veratrol si è disciolto tosto sviluppando calore. Dopo qualche ora, aggiungendo entro tubo d'assaggio un po' acqua ad alcune goccie della miscela, precipitava ancora inalterato il veratrol: dopo una giornata la reazione non era ancora completa. Si scaldò allora per circa mezz'ora a bagno-maria e, diluindo quindi con acqua, il liquido restò omogeneo, leggermente roseo. Neutralizzando con carbonato di bario, se ne ebbe il sale baritico che per evaporazione della soluzione si depose in belle laminette a contorno rombico, con angolo del rombo di circa 45°, appartenenti al sistema trimetrico [1]. Solubile nell'acqua, pochissimo nell'alcool e nell'etere.

Ricristallizzato quattro volte, all'analisi ha dato questi risultati:
Acqua di cristallizzazione—a 100° perde $2H^2O$;
" " a 140° rimane anidro;
" " a 145° comincia a decomporsi colorandosi in violetto scuro.

I. gr. 1,3781 di sostanza perdono gr. 0,1176 = a 8,53 %
II. gr. 1,3689 " " gr. 0,1158 = a 8,45 "
Calcolato per $[C^6H^3.(OCH^3)^2SO^3]^2Ba.3H^2O$ = a 8,64 ".

La determinazione di bario ha dato:
I. per gr. 1,1494 di sostanza — gr. 0,4240 di $BaSO^4$.
II. " " 1,1918 " — " 0,4416 di $BaSO^4$.

calcolato	trovato	
	I.	II.
21,92 %	21,68	21,78

Sale di piombo.—È stato preparato dal sale di bario per doppia decomposizione con carbonato di piombo. È solubilissimo nell'acqua, assai più del precedente; quasi del tutto insolubile in alcool assoluto, etere assoluto. Cristallizza anch'esso in lamine a contorno rombico, a riflesso madreperlaceo, trimetriche.

[1] Da osservazioni al microscopio polarizzatore che debbo alla cortesia del signor F. Millosevich.

Ricristallizzato tre volte, l'analisi ba dato i seguenti risultati:
Per l'acqua di cristallizzazione—a 100^0 perde 2 $\frac{1}{2}$ H^2O;

" " a 135^0 si ha anidro;

" " a 145^0 si decompone decolorandosi in bruno.

Gr. 0,7385 perdono . . . . gr. 0,0575 = 7,78 % di H^2O.
Calcolato per $[C^6H^3(OCH^3)^2SO^3]^2Pb . 3H^2O$ = 7,78 % di H^3O.

La determinazione di piombo:
I. gr. 0,6022 di sostanza danno gr. 0,2591 di $PbSO^4$.
II. gr. 1,4771 " " " 0,6845 di $PbCrO^4$.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Pb % =	29,68	29,34	29,72

Lo studio di altri sali mi ha confermato trattarsi veramente di acido monosolfonico.

L'acido libero ho potuto ottenerlo dal sale di piombo per decomposizione con idrogeno solforato. È difficile ottenerlo in buona quantità, perchè assai volatile col vapor di aequa, per cui nel concentrarne a bagno maria la soluzione, la massima parte di esso va perduta. Cristallizza assai difficilmente, dall'acqua in lamine sottilissime, di aspetto madreperlaceo; dall'alcool diluito in sottili aghi. È insolubile nell'alcool assoluto, nell'etere, ligroina, benzina. Non fonde, si decompone col calore appena oltre i 100^0, imbrunendo. Lasciato per alcun tempo nel vuoto, perde tutta l'acqua, che riacquista poi in breve al contatto dell'aria.

La determinazione del S ha dato questi risultati:
I. gr. 0,9227 danno gr. 0,8445 di $BaSO^4$ = 12,46 %.
II. gr. 0,6181 " gr. 0,5646 di $BaSO^4$ = 12,53 ".
Calcolato per $C^6H^3(OCH^3)^2 . SO^3H . 2H^2O$ = 12,59 ".

Tanto di questo acido veratrilmonosolfonico, quanto del monobromoveratrol, ho tentato di stabilire la costituzione. Ho fuso perciò e l'uno e l'altro con potassa, arrestando l'operazione non appena avvenuta la fusione ignea.

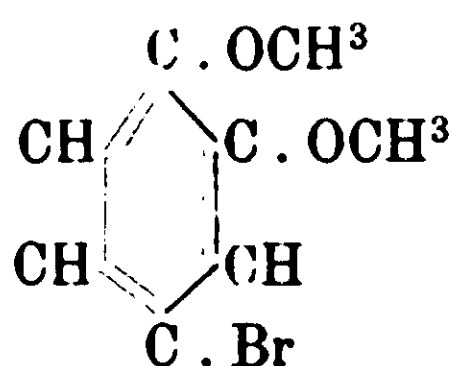
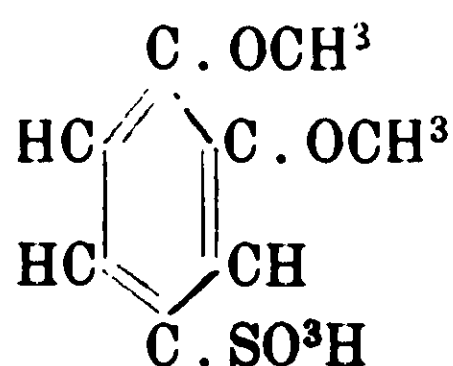
Trattando quindi con un acido la massa ed estraendo con etere, ho ottenuto da questo in entrambi i casi pochi centigrammi di prodotto cristallino, fondente a circa 135^0. Con soluzione diluita di

cloruro ferrico ebbi una colorazione verde bluastra : con soluzione di idrato sodico la ebbi rosso-viva.

Per mancanza di prodotto non ho potuto fare altre e più sicure ricerche; ma il fatto, che il punto di fusione del prodotto ottenuto si avvicina assai a quello dell'ossidrochinone (140°,5), anzichè a quello del pirogallol (115°), e che le due reazioni colorate corrispondono a due caratteristiche dell'ossiidrochinone, mi fanno propenso a credere che la costituzione dei due composti da me avuti sia la seguente :

```
      C . OCH3
CH //   \ C . OCH3
   |     |
CH \\   / CH
      C . Br
```

monobromoveratrol

```
      C . OCH3
HC //   \ C . OCH3
   |     ||
HC \    / CH
      C . SO3H
```

acido veratrimonosolfonico

Ma su questo argomento spero di poter dare fra brevi più sicuri risultati.

Azione del $PhCl^5$ e dell'NH^3 sull'acido veratrilsolfonico.—Gr. 3,5 di sale baritico anidro sono stati posti a reagire con gr. 2,3 di pentacloruro di fosforo. A freddo non si manifesta reazione alcuna. Scaldando leggermente, la miscela si rapprende ed a temperatura di circa 50° si compie la reazione con notevole sviluppo di acido cloridrico : la miscela si trasforma in un liquido denso sciropposo, leggermente giallognolo. Si lascia raffreddare, quindi si aggiunge poco per volta soluzione di ammoniaca concentrata a 0° : avviene una reazione tumultuosa, energica con grande sviluppo di calore. Si raffredda, e si ottiene una massa cristallina colorata in roseo, che sciolta in acqua lascia depositare per raffreddamento un prodotto cristallizzato in sottili e lunghi aghi, flessibili, che purificati per ripetute cristallizzazioni dell'alcool diluito rimangono scolorati e fondono a 136°,5-137°,5. La reazione avviene meglio usando il sale sodico.

È solubilissima nell'acqua, poco solubile nella benzina, nell'etere, eteri del petrolio, alcool assoluto : fonde sotto l'acqua. Cristallizza con $2H^2O$.

L'analisi la caratterizza per solfoveratrilamide.

Una determinazione di azoto ha dato i seguenti risultati:
I. per gr. 0,2897 cc. 14,2 di azoto a 750 mm. e 14°,5.
II. per gr. 0,3375 cc. 16,7 di azoto a 759 mm. e 14°,5.

	calcolato per $C^6H^3(OCH^3)^2SH^2 . NH . 2H^2O$		trovato
N % =	5,53	I.	5,63
	—	II.	5,68

Azione dell' anilina sul cloruro di solfoveratrile. — Il cloruro di solfo-veratrile, preparato come più sopra ho detto, è stato messo a reagire con fenilammina purissima. La reazione è meno energica che nel caso dell'ammoniaca. Si ottiene una massa densa, brunastra, che lasciata a sè diventa vischiosa e si mantiene tale per lungo tempo. Trattata con acqua non si discioglie che in piccolissima parte. È solubile abbastanza nell' alcool diluito e da questo si ottiene per raffreddamento un prodotto cristallizzato in lunghi aghi bianchi, flessibili, che fonde costantemente a 130°,5-131°,5 rammollendo a 124°.

Nell'etere è assai solubile ed in quasi tutti i solventi ordinari appena nell'acqua. Cristallizza con $2H^2O$.

La determinazione dell'azoto ha dato questi risultati:
Per gr. 0,2465 cc. 8,95 di N a 753 mm. e 14°.

	calcolato per $C^6H^3(OCH^3)^2 . SO^2 . NHC^6H^5 . 2H^2O$	trovato
N % =	4,28	4,21

È quindi la solfoveratrilanilide.

Azione del $CH^3 . COCl$ sulla solfoveratrilammina. — Della solfoveratrilammina ho preparato il derivato acetilico.

Gr. 5 di solfoveratrilammina sono stati posti a reagire con il doppio della quantità calcolata di cloruro di acetile, in palloncino munito di refrigerante a ricadere. La solfoveratrilammina era stata precedentemente tenuta per un'ora in stufa a 130°. A freddo non si manifesta reazione alcuna: riscaldando, cominciano tosto a svilupparsi abbondanti vapori di acido cloridrico e solo dopo circa sei ore la reazione è completa. Distillando l'eccesso di cloruro di acetile, rimane una massa biancastra, che cristallizzata diverse volte

dall'acqua e dall'alcool diluito fonde a 140-141°: si presenta in sottili aghi.

L'analisi ha dato questi risultati:

Gr. 0,3290 di sostanza hanno dato gr. 0,1569 di H^2O e gr. 0,5333 di CO^2.

Gr. 0,2767 di sostanza hanno dato cc. 13,85 di N a 760 mm. e 14°.

	calcolando per $C^6H^3(OCH^3)^2SO^2.NH.COCH^3$	trovato
C %=	44,33	44,20
H „ =	5,01	5,30
N „ =	5,4	5,80

L'acido solforico fumante colora in verde il veratrol e dà una massa densa, vischiosa, verde, che dopo un giorno si rapprende cristallina. Formatone il sale di bario, l'analisi ha dimostrato che esso è acido monosolfonico.

La reazione qui avviene tosto, a freddo, e con sviluppo di calore. Se si riscalda, il veratrolo si resinifica; per cui credo sia difficile poterne avere il bisolfo acido.

Continuerò lo studio di questi derivati, e spero di poterlo fra breve presentare assai più completo.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Azione del cloruro di solforile sul carbazol. Monocloro e diclorocarbazol;

nota di G. MAZZARA e M. LAMBERTI-ZANARDI.

(Giunta l'8 maggio 1896).

Nel 1866 Dubois [1] dimostrò che il cloruro di solforile agendo sui fenoli dava paraclorofenol, acido cloridrico ed anidride solforosa: più tardi Rainhard [2] estendendo detta reazione alla resor-

[1] Zeitschrite 1866, 705.

[2] Berichte **10**, 1525.

cina otteneva un prodotto biclorurato. Da recente Peratoner e Finocchiaro (1) hanno ripetuto le esperienze di Dubois e Rainhard facendo nello stesso tempo agire il cloruro di solforile sulla floroglucina e sugli eteri composti dei fenoli mono e polivalenti. Essi ottengono così, oltre ai prodotti descritti da quei primi ricercatori, una tricloroflorogluciua e constatano che il cloruro di solforile non ha alcuna azione sugli eteri dei fenoli, non sperimentando però il caso in cui gli ossidrili dei fenoli polivalenti siano solo in parte eterificati.

Da questi fatti essi giungono alla conclusione che in ogni fenolo entrano tanti atomi di cloro quanti sono gli ossidrili liberi, e che il cloro entra costantemente in posizione para rispetto all'ossidrile. Riguardo però alla posizione para in cui entra l'atomo di cloro, in una nota successiva, Peratoner e Genco (2), sperimentando sull'idrochinone ottengono un ortobicloroderivato, ma ammettono per spiegare questo fatto delle trasformazioni secondarie, confermando però che prevalentemente il cloro si porta al posto para. Non entrando pel momento in questa questione, esaminiamo le conclusioni che Peratoner e Finocchiaro traggono dalle loro esperienze. Essi, partendo dal fatto che i dichetoni 1,3 reagendo col cloruro di solforile danno un monocloroderivato (3) e considerando che i fenoli possono assumere in certi casi la forma tautomerica chetonica, e che dall'altra gli eteri dei fenoli, in cui esiste indiscutibilmente la forma ossidrilida, non reagiscono col cloruro di solforile, ne inferiscono che *i fenoli, anche i monovalenti reagiscono col cloruro di solforile nella forma desmotropica secondaria o chetonica.*

A questo si può anzitutto opporre che nei dichetoni entra un atomo di cloro per ogni due gruppi chetonici, mentre nei fenoli, per le conclusioni stesse dei citati autori, entra un atomo di cloro per ogni ossidrile, e quindi per ogni supposto gruppo chetonico. Inoltre questa conclusione intorno all'analogia di comportamento di queste due serie di composti, viene contraddetta dall'altra conclusione in cui giungono gli autori, che cioè l'atomo di cloro entra nei fenoli al posto para, mentre nei dichetoni entra nel metilene, posto fra i due gruppi chetonici.

(1) Gazz. chim. ital. **24**, I, 236.
(2) Gazz. chim. ital. **24**, II, 375.
(3) Allihn, Berichte **11**, 567.

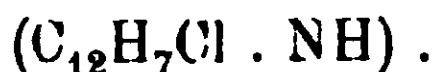
Ma ammettendo anche le conclusioni dei sopra citati autori intorno all'analogia di comportamento fra i dichetoni ed i fenoli, si giunge solamente all' analogia di costituzione fra i dichetoni ed i fenoli, e da questa analogia non si può dedurre senz' altro la costituzione chetonica dei fenoli, in quanto che alcuni autori ammettono pei dichetoni anche una forma tautomerica ossidrilica.

Per meglio chiarire questo argomento abbiamo creduto opportuno di studiare l'azione del cloruro di solforile sul carbazol, nel quale esiste il gruppo NH che si comporta in molti casi analogamente all'ossidrile fenico. I risultati delle esperienze istituite in proposito fanno oggetto di questa nostra comunicazione.

I.

Azione di una molecola di SO_2Cl_2 su una molecola di carbazol.

Monoclorocarbazol

$(C_{12}H_7Cl \cdot NH)$.

Gr. 20 di carbazol, finamente polverizzato e stemperato in un pallone con gr. 250 di cloroformio, vennero trattati con egual peso di cloruro di solforile (la quantità equimolecolare per gr. 20 di carbazol richiede gr. 16 di solforile). Appena le due sostanze vengono in contatto si manifesta la reazione sviluppandosi calore e svolgendosi acido cloridrico ed anidride solforosa.

Durante la reazione il liquido assume una colorazione giallastra che diventa in seguito più intensa passando al verde bluastro. La reazione si completa unendo il pallone ad un refrigerante a ricadere e riscaldando a bagno maria sino a che cessi lo svolgimento dei vapori di acido cloridrico. Mediante distillazione a bagno maria si libera la massa dal cloroformio ed il residuo della distillazione si purifica cristallizzandolo dapprima dall' alcool ed indi parecchie volte dal benzol e dal cloroformio. Mano mano che il prodotto si purifica perde una sostanza bleu che in piccole quantità si forma nella reazione, ed allora esso da verde diventa incoloro e le soluzioni non si presentano più fortemente colorate e dicroiche.

Il prodotto puro si presenta sotto forma di pagliette bianche

dotate di un vivo splendore d'argento, e fonde a 192-193^0 : è poco solubile a freddo nei solventi ordinari come alcool, benzol, etere, pochissimo, anche a caldo, nell'etere di petrolio.

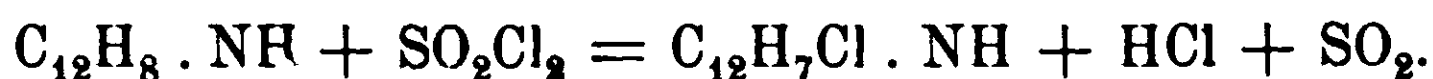
All'analisi, la sostanza, bruciata con calce viva, ha dimostrato essere monoclorocarbazol; infatti :

Gr. 0,3484 di sostanza, seccata a 100^0 e poscia nel vuoto sull'acido solforico, hanno fornito gr. 0,2320 di cloruro d'argento; vale a dire gr. 0,0573 di cloro.

E cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_8ClN$
Cl	16,44	17,61

La reazione avviene quindi secondo l'equazione :

$$C_{12}H_8 . NH + SO_2Cl_2 = C_{12}H_7Cl . NH + HCl + SO_2.$$

Praticamente in questa reazione abbiamo impiegato un leggero eccesso di cloruro di solforile, dappoichè attenendoci alle quantità equimolecolari, abbiamo ottenuto il monoclorocarbazol mescolato, probabilmente per la contemporanea formazione di diclorocarbazol che per essere in piccola quantità e molto solubile rimane colla resina nelle ultime porzioni, a traccie di carbazol inalterato da cui difficilmente si può separare il prodotto non ostante che venga sottoposto ad una lunga serie di cristallizzaziozioni coll'impiego successivo di vari solventi.

Queste piccole traccie di carbazol non hanno sensibile influenza sul punto di fusione del monocloroderivato che si mantiene costante: esse sono state rivelate per le perdite che abbiamo riscontrato nelle analisi eseguite con differenti metodi.

Acetilmonoclorocarbazol

$(C_{12}H_7Cl . N . COCH_3)$.

Gr. 5 di monoclorocarbazol, fusibile a 192-193^0, vennero trattati con leggero eccesso di anidride acetica in tubo chiuso per circa 6 ore alla temperatura di 180-200^0. Il prodotto della reazione si fecè digerire con soluzione di carbonato sodico e dopo averlo lavato

con acqua ed asciugato, si disciolso in alcool bollente dal quale per raffreddamento si depose in aghi sericei bianchi: per ulteriore purificazione venne cristallizzato dal benzol e dall'etere di petrolio, dal quale si separa in aghetti bianchi raggruppati, privi di splendore, e che fondono a 124-125°.

All'analisi questa sostanza ha dato risultati perfettamente corrispondenti a quelli richiesti per un acetilmonoclorocarbazol; infatti:

Gr. 0,2270 di sostanza hanno fornito gr. 0,1319 di cloruro d'argento, vale a dire gr. 0,0326 di cloro.

E cioè per cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}NClO$
Cl	14,36	14,60

II.

AZIONE DI DUE MOLECOLE DI SO_2Cl_2
SU UNA MOLECOLA DI CARBAZOL.

Diclorocarbazol

$(C_{12}H_6Cl_2 . NH)$.

Gr. 20 di carbazol sospesi in gr. 250 di cloroformio vennero addizionati di gr. 32 di cloruro di solforile: si manifesta ben tosto, come nel caso del monoclorocarbazol, sviluppo di calore con svolgimento di acido cloridrico ed anidride solforosa. Si completa la reazione riscaldando il tutto in apparecchio a ricadere finchè non cessi lo sviluppo di acido cloridrico: col raffreddamento la soluzione cloroformica si trasforma in una poltiglia cristallina che viene privata del solvente mediante distillazione a bagno maria: il residuo si presenta sotto forma di una massa verde sporca assai solubile in acido acetico, alcool e benzolo, dai quali solventi, anche col raffreddamento, non si separa molto bene; il miglior solvente è il cloroformio, dal quale, dopo parecchie cristallizzazioni, si depone in mammelloncini bianchi, poco splendenti, fusibili a 202-203°.

All'analisi questa sostanza, bruciata con calce viva, ha dato risultati perfettamente rispondenti alla formula di un diclorocarbazol; infatti:

Gr. 0,2036 di sostanza, seccata a 100° e poscia nel vuoto sull'acido

solforico, hanno dato gr. 0,2448 di cloruro d'argento equivalente a gr. 0,0605 di cloro.

Vale a dire su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_7NCl$
Cl	29,71	30,09

Acetildiclorocarbazol

$(C_{12}H_6Cl_2 . N . CO . CH_3)$.

Gr. 10 di dicarbazolo, fusibile a 202-203°, vennero trattati, in tubo chiuso e per 4 ore alla temperatura di 160-180°, con egual peso di anidride acetica. Il prodotto della reazione, dopo raffreddamento, si liberò dall'acido acetico formatosi e dall'eccesso di anidride acetica rimasto, mediante digestione con soluzione di carbonato sodico. Il prodotto lavato con acqua ed asciugato si purificò cristallizzandolo parecchie volte dal cloroformio; esso si presenta così sotto forma di minuti aghi bianchi opachi, che fondono a 185-186°.

1 risultati analitici ci hanno confermato trattarsi di acetildiclorocarbazol; infatti :

Gr. 0,2765 di sostanza, bruciata con ossido di calcio, hanno fornito gr. 0,2865 di cloruro di argento cui corrispondono gr. 0,0708 di cloro.

Vale a dire in cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_9Cl_2NO$
Cl	25,60	25,54

III.

AZIONE DEL CLORURO DI SOLFORILE SUL BENZOILCARBAZOL.

Gr. 20 di benzoilcarbazol sospesi in gr. 200 di cloroformio vennero, a poco a poco, addizionati di gr. 11 di cloruro di solforile: non si manifesta a freddo alcuna reazione; si porta allora il tutto all'ebullizione, mantenendo così a ricadere per parecchie ore, dopo di che si distilla completamente il solvente, ed il residuo solido viene disciolto in alcool bollente, dal quale per raffreddamento ai

depongono sotto forma di aghi bianchi setacei che, per tutte le loro proprietà e per avere il loro punto di fusione a 98°, vengono riconosciuti essere di benzoilcarbazol inalterato. Le acque madri concentrate a metà del loro volume lasciano deporre altra quantità di benzoilcarbazol facilmente riconoscibile: il liquido filtrato e fortemente concentrato fornisce un miscuglio di due sostanze che si sono potute separare per trattamento con etere di petrolio bollente. La prima di queste sostanze è stata riconosciuta essere benzoilcarbazol e l'altra diclorocarbazol fusibile a 202-203°.

Da quanto abbiamo esposto risulta che il cloruro di solforile nelle condizioni sopra descritte non ha alcuna azione sul benzoilcarbazol, dappoichè le traccio di diclorocarbazol riscontrate, si devono attribuire all'azione del cloruro di solforile su piccole quantita di carbazol formatosi por saponificazione dell' etere benzoilico del carbazol stesso.

Per trarre conclusioni da queste reazioni e dire della costituzione dei composti che vi prendono parte e di quelli che si formano, attendiamo l' esito di ricerche che abbiamo già a tal uopo intraprese, e che speriamo di poter, fra non molto tempo, rendere di pubblica ragione.

Parma. Istituto di Chimica generalo delia R. Università. Maggio 1896

Teorie ed esperimenti sui cementi idraulici.

(Lettera al dott. r G. Oddo).

(Giunta il 18 giugno 1896).

Egregio Amico,

In una memoria pubblicata nei Rendiconti Lincei e nella Gazzetta chimica, Ella prende le difese di un suo antecedente lavoro e dopo avere replicato a lungo alle critiche dell'illustre Prof. Cossa, dice in ultimo : " Al dottor Rebuffat ho risposto implicitamente. Gli farò soltanto osservare che il nostro lavoro non è stato eseguito

a scopo pratico etc.... „. Malgrado tale affermazione non ho potuto trovare nella sua memoria che pochi punti che mi riguardino, ed anche in questi la presunta risposta non c'è. Potrei dunque, a rigore, tacere; ma per non far credere che tacendo acconsento, replicherò, punto per punto, poche parole.

1° punto. Ella si domanda: " È proprio vero che i lavori di Le Chatelier dovevano esser tenuti in maggior considerazione. . . . . come quelli che avessero chiarito definitivamente, come pare ammettano i due critici la costituzione dei cementi idraulici. . . . . ? „. Ed in ultimo conclude: " Lo stesso Le Chatelier fu meno corrivo del Prof. Cossa e del dottor Rebuffat nel giudicare i suoi lavori „.

Per quel che mi riguarda mi pare di aver detto: è stato merito del Le Chatelier l'avere stabilito con ricerche sintetiche ed analitiche una serie di punti fissi nel campo delle nostre conoscenze sulla costituzione di queste sostanze . . . . . . Siccome queste ricerche formano ormai *come* il capo saldo di qualsiasi altro lavoro che si voglia intraprendere sullo stesso argomento così non credo superfluo darne un breve cenno . . . . . „.

Non credo che queste parole rispondano al senso che Ella ha creduto trovarvi: c'è nelle stesse certamente il rammarico di vedere misconosciuto un lavoro così importante qual'è quello del Le Chatelier, ma in quanto all'intenzione di considerare tale lavoro come l'ultima della chimica dei cementi, mi pare che non ve ne sia nemmeno l'ombra. Ne deriva che le obbiezioni che Ella, Egregio Amico, nuove alle vedute del Le Chatelier non possono riguardarmi che indirettamente; inquanto, cioè, lasciano supporre un difetto di senso critico in colui che, facendone una particolariggiata esposizione, non ha saputo scorgerne i punti difettosi. Credo a questo proposito che Ella troverà nello stesso lavoro del Le Chatelier la risposta alle sue presenti critiche: non intendo dire con ciò che quel lavoro sia perfetto; esso ha certamente dei punti deboli, ma non sono quelli indicati nella sua ultima memoria.

Credo ugualmente che le di Lei esperienze di " fusioni al forno elettrico „ non provino, per quel tanto che ne ha pubblicato, nulla nè prò nè contro la teoria del Le Chatelier; anzi, secondo il mio debole parere, includono qualche contraddizione nata da troppo vivo desiderio di annientare di un colpo tale teoria.

2° punto. A pag. 335 Ella mantiene il suo modo di vedere sulla

diversa costituzione intima dei cementi italiani e stranieri; però, siccome nessuna esperienza nuova è da Lei addotta per ribattere le mie osservazioni sullo sue esperienze antecedenti così io non ho posto un motivo di modificare la mia opinione recisamente contraria alla sua.

3° punto. A pag. 339 poi Ella dice: " il nostro lavoro non è stato eseguito a scopo pratico...... perchè le nostre ricerche erano comparative „. Anche a questo proposito io devo restare nella mia primitiva opinione perchè il metodo da lei seguito non dava alcuna certezza della comparabilità dei risultati ottenuti; se mai anzi la dava del contrario.

Non credo, Egregio Amico, che in tutto il resto del di Lei lavoro vi sia altro che, anche indirettamente, risponde alle mie povere osservazioni.

Napoli, Giugno 1896.

Col massimo riguardo
Dottor Orazio Rebuffat.

Riduzione del bipropilmalonitrile;

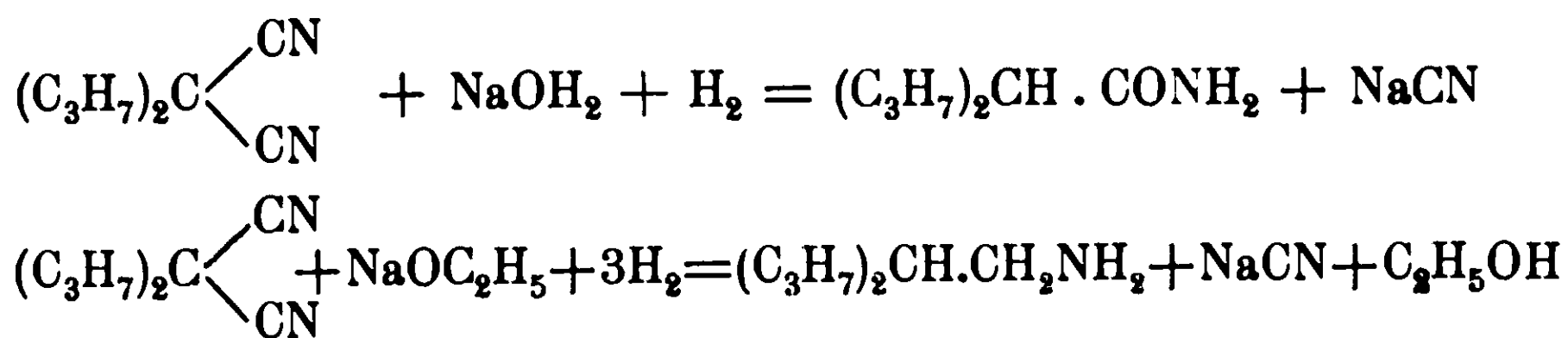
di G. ERRERA.

(*Giunta il 19 giugno 1896*).

In continuazione alla memoria di Errera e Bertè, su alcuni derivati del malonitrile, pubblicata recentemente in questa Gazzetta, riferisco i risultati ottenuti riducendo il bipropilmalonitrile con sodio ed alcool.

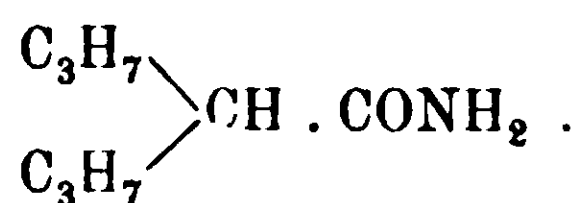
La reazione procede come per il dibenzilmalonitrile, vale a dire un radicale cianogeno si elimina, mentre l'altro in parte si idrata trasformandosi nel gruppo $CONH_2$ delle amidi, in parte fissa quattro atomi di idrogeno, dando origine al gruppo CH_2NH_2 delle amine primarie, secondo le equazioni

$$(C_3H_7)_2C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix} + NaOH_2 + H_2 = (C_3H_7)_2CH \, . \, CONH_2 + NaCN$$

$$(C_3H_7)_2C\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{matrix} + NaOC_2H_5 + 3H_2 = (C_3H_7)_2CH.CH_2NH_2 + NaCN + C_2H_5OH$$

Si ottiene quindi il miscuglio di una amide e di una amina.

La riduzione del nitrile fu eseguita disciogliendone 10 grammi in 80 di alcool a 99°, riscaldando alla ebollizione ed aggiungendo poco a poco 25 grammi di sodio; nel corso della operazione si aggiunsero in più riprese altri 100 grammi di alcool, quando il sodio accennava a disciogliersi con difficoltà. Il prodotto venne sottoposto a distillazione col vapor di acqua, sino ad eliminazione completa della base facilmente volatile; nel recipiente collettore si raccolse così un liquido alcoolico di odore aliaceo ingrato, mentre nel pallone nuotanti sulla soluzione sodica rimasero delle goccie oleose, che si solidificarono per raffreddamento.

Bipropilacetamide

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle CH \, . \, CONH_2 \, .$$

La sostanza oleosa solidificatasi venne separata dal liquido acquoso, e cristallizzata dall'acqua alcoolica. Si separò in aghetti bianchi brillanti che diedero all'analisi i seguenti numeri:

Da gr. 0,2852 di sostanza si ottennero gr. 0,3057 di acqua e gr. 0,7064 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2540 di sostanza si svilupparono cmc. 21,6 di azoto, alla temperatura di 25° ed alla pressione ridotta a zero di 757,9 mm.

E su cento parti:

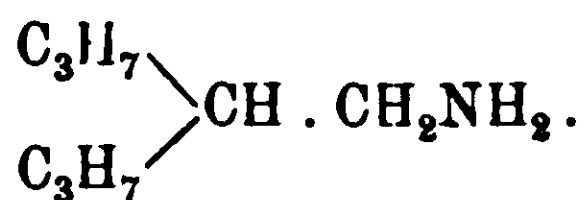
	trovato	calcolato per $C_8H_{17}NO$
C	67,55	67,13
H	11,91	11,89
N	9,69	9,79
O	10,85	11,19

I dati analitici, le proprietà della sostanza, e la analogia coll'amide corrispondente ottenuta nello stesso modo dal dibenzilmalonitrile (memoria citata) non lasciano alcun dubbio sulla sua natura.

La bipropilcianacetamide fonde a 123-124°, è solubilissima nell'alcool, anche a freddo, facilmente solubile nell'etere, poco nel-

l'acqua. Il liquido acquoso primitivo dal quale si era separata la amide, diede per estrazione con etere ancora una piccola quantità di prodotto.

4'-Amino-4-metileptano

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \Big\rangle CH \,.\, CH_2NH_2 .$$

Il liquido raccolto nel recipiente collettore venne soprasaturato con acido cloridrico e svaporato a fuoco diretto fino a piccolo volume, in modo da scacciare tutto l'alcool ed il poco nitrile eventualmente sfuggito alla reazione. Il residuo venne sbattuto ripetutamente con etere, reso fortemente alcalino con idrato potassico che determinò la separazione di una sostanza oleosa ed estratto nuovamente con etere. La soluzione eterea fu disseccata su potassa solida e dopo svaporamento del solvente, distillata; la maggior parte passò prima dei 200° e rimase liquida, mentre le porzioni passate a temperatura superiore solidificarono per raffreddamento, come pure solidificò il residuo nel palloncino.

La sostanza cristallina, di natura non basica, venne lavata con poca acqua acidulata con acido cloridrico e quindi ricristallizzata dall'alcool allungato; fu riconosciuta per bipropilacetamide identica a quella prima ottenuta.

Il liquido distillato al disotto dei 200°, dopo pochi frazionamenti, finì per passare quasi tutto alla temperatura costante di 167°, e diede all'analisi i numeri richiesti da una ottilamina.

Da gr. 0,2627 di sostanza si ottennero gr. 0,3605 di acqua e gr. 0,7183 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2489 di sostanza si svilupparono cmc. 24,6 di azoto alla temperatura di 26° ed alla pressione ridotta a zero di 758,1 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{19}N$
C	74,57	74,42
H	15,25	14,73
N	11,07	10,85

Il 4'-amino-4-metileptano è un liquido incoloro, di odore aliaceo

molto ingrato, che bolle a 167° (colonna nel vapore), è poco solubile nell'acqua, pochissimo in una soluzione concentrata di idrato potassico, si mescola in tutte le proporzioni all'alcool e all'etere, dà assai nettamente la reazione degli isonitrili. La sua soluzione eterea non si intorbida facendovi passare anidride carbonica, e se si svapora l'etere rimane un liquido sciropposo, che viene decomposto dall'acido cloridrico con effervescenza e formazione del cloridrato della base.

Il cloridrato è solubilissimo nell'acqua, nell'alcool, nell'etere, si scioglie anche nella benzina. Aggiungendo alla base dell'acido cloridrico in eccesso e svaporando a bagno maria, rimane il cloridrato sotto forma di una massa bianca della consistenza della cera, che lasciata sotto una campana in presenza di acido solforico poco a poco indurisce.

Il *cloroplatinato* $\left(\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>CH . CH_2NH_3\right)_2PtCl_6$ si precipita come polvere gialla cristallina quando si aggiunga cloruro di platino ad una soluzione acquosa. Cristallizza dall'acqua bollente in laminette color giallo d'oro che fondono a 211° decomponendosi.

Due determinazioni di platino diedero i risultati seguenti:

Da gr. 0,1568 di sostanza rimasero per calcinazione gr. 0,0451 di platino.

Da gr. 0,3605 di sostanza rimasero gr. 0,1070 di platino.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{40}N_2PtCl_6$
Pt	28,76	29,40	29,19

Il *benzoilderivato* $(C_3H_7)_2CH . CH_2NH . COC_6H_5$ si ottiene solido agitando la base sospesa in acqua con cloruro di benzoile ed idrato potassico. Poichè ha grande tendenza a separarsi dai suoi solventi allo stato di olio, per cristallizzarlo lo si spreme prima fortemente tra carta, quindi se ne fa una soluzione alcoolica alla quale si aggiunge acqua fino a che si produca un leggiero intorbidamento. Dopo qualche tempo il recipiente si riempie di minuti cristalli aghiformi, si aggiunge quindi di nuovo una piccola quantità di acqua aspettando poi che il precipitato assuma forma cristallina, e così via fino a separare la maggior parte del prodotto.

All'analisi diede i risultati seguenti :

Da gr. 0,2766 di sostanza si ottennero gr. 0,2561 di acqua e gr. 0,7846 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2911 di sostanza si svilupparono cmc. 15 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 746,8 mm.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{23}NO$
C	77,36	77,25
H	10,29	9,87
N	5,87	6,10
O	6,48	6,87

Il 4'-benzoilamino-4-metileptano fonde 66-67°, è solubilissimo nell'alcool, nell'etere, nella benzina, nell'etere petrolico, insolubile nell'acqua.

Di fronte ai risultati ottenuti riducendo il dibenzil ed il bipropilmalonitrile giudico inutile sottoporre alla stessa reazione il bietil ed il bimetilmalonitrile, tanto più che se ne otterrebbero amidi e basi già note.

Messina. Laboratorio di Chimica della R. Università. Giugno 1896.

Studii sulla resina della gomma-gutta;

nota I di G. TASSINARI.

(*Giunta il 25 giugno 1896*).

Le conoscenze che si hanno intorno atla composizione di questa resina sono per quanto è a mia notizia ancora assai poche, e si devono in gran parte ad esperienze di Büchner; il quale servendosi di alcool ed etere estrasse dalla gomma-gutta un acido resinoso che chiamò *acido cambogico*. Esso contiene C $^0/_0$ 72,1 e H $^0/_0$ 7,2. L' analisi dei sali alcalino-terrosi di questo acido non condusse ad alcuna formola accettabile per l'acido libero.

Secondo le dette esperienze questa resina non esiste all' azione della potassa caustica, e sotto l'azione di questo reagente essa si

decompone in floroglucina, acido acetico, acido pirotartarico, ed acido isouvitinico. A ciò si limitano le attuali notizie sulla sua composizione.

Coi saggi da me fatti finora ho constatato che essa resina è molto difficile da caratterizzarsi, infatti alcuni solventi non la sciolgono neppure parzialmente, altri invece la sciolgono completamente abbandonandola di nuovo senza che si possa notare alcuna differenza fra le parti che si depongono prima e quelle che si depongono dopo.

Sono in corso esperienze colle quali sembra potersi ottenere la scissione di questa resina in parti diverse.

Dai risultati già da me ottenuti la resina appare assai più complessa che dalle esperienze del Büchner: infatti, oltre alle sostanze sopraricordate, se ne possono ricavare in notevole quantità alcune altre che non hanno con esse alcuna relazione genetica.

Sono arrivato a questi risultati.

Scaldando la resina con soda caustica e regolando la dose, la temperatura, e la durata del riscaldamento, in modo da alterare il meno possibile gli eventuali prodotti di scissione, secondo i concetti da me espressi nella nota preliminare inserita negli Annali di Chimica e Farmacologia Vol. **22**, Fascicolo 4°.

Nella esposizione del metodo seguito nella separazione dei prodotti ottenuti, per brevità e chiarezza. li designo con un numero progressivo che verrà richiamato dove sarà descritto il loro studio.

Grammi 40 di resina, previamente separata dalla materia gommosa col mezzo dell'alcole e poi liberata da esso il meglio che si può, ma non forse completamente, stante l'ostinazione con cui viene trattenuto da essa, sono macinati con grammi 10 di acqua e mescolati con grammi 30 di soda caustica. La pasta omogenea che si ottiene è introdotta in storta e scaldata a 160-180° per 5 o 6 ore. Distilla un liquido (N. 1) che si divide in due strati di cui il superiore è giallino e odora di essenza di limone.

Resta una massa rossa, spugnosa, non totalmente solubile nell'acqua.

Il prodotto ottenuto ripetendo quaranta volte questa operazione fu disciolto in 3 litri di acqua.

La soluzione rosso-scura contiene in sospensione dei fiocchi molli (N. 2) che dopo un certo tempo si raccolgono parte in fondo e parte alla superficie del liquido. Separati questi fiocchi ed acidulando con acido cloridrico il liquido limpido si depone una resina

scura (N. 3) che si raccoglie al fondo, mentre nel liquido nuotano dei fiocchi (N. 4).

Il liquido separato dalla resina e dai fiocchi è limpido e di colore appena giallino.

Esso viene distillato nel vuoto alla temperatura più bassa possibile.

Il distillato (N. 5) è fortemente acido, e non per solo acido cloridrico.

Il residuo (N. 6) viene ripetutamente estratto con alcool forte finchè diventa affatto incoloro.

L'alcole di estrazione fortemente colorato in scuro viene distillato alla pressione ordinaria con apparecchio Empel finchè passa alcole. Il residuo si divide col riposo in due strati : il superiore odorante di frutta (N. 7) è denso, scuro, l' inferiore poco colorato è una soluzione di acidi parte salificati e parte liberi (N. 8).

Studio del prodotto N. 1. — I due strati di cui si compone il distillato sono separati.

Lo strato inferiore è una soluzione acquosa di alcool metilico che venne separato dall'acqua e identificato coi metodi usuali. Ne ebbi circa grammi 12 che bollivano a 65–69^0 per cui debbo escludere la presenza di altri alcoli superiori.

Lo strato superiore cm.^{3} 15 lavato con acqua, ed asciugato con solfato ramico, distillato nel vuoto con apparato Anschütz mi diede sei frazioni : 1^a sotto 60^0; 2^a 70–75^0; 3^a 75–81^0; 4^a 90–98^0; 5^a 98–105^0; 6^a 105–135^0. Le prime tre frazioni sono formate da un liquido incoloro, limpido, molto mobile, odorante di limonene, che brucia con fiamma fumosa. Lo studio delle altre frazioni si vedrà al N. 7.

Queste frazioni furono riunite e distillate, ottenendo di nuovo tre frazioni di cui fu studiata l'intermedia e maggiore che bolliva a 70–75^0 a 6–7 millimetri. Trattata con sodio sviluppava idrogeno ed a poco per volta si colorava in scuro: quando il sodio non reagiva più essa fu di nuovo distillata nel vuoto rimanendo nella stortina un residuo non trascurabile semisolido.

Il distillato che aveva un odore puro di limonene frazionato di nuovo mi diede una frazione p. b. 60–65^0 che fu analizzata :

Gr. 0,1937 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0,6271 e di H_2O grammi 0,2001.

	calcolato per $C_{10}H_{16}$	trovato
C %	88,23	88,17
H %	11,76	11,47

Questa sostanza ha la composizione di un limonane ma dalla piccola quantità rimastami non ho potuto ricavare dati sufficienti per caratterizzarla.

Trattata con nitrito di amile ed acido cloridrico, secondo il metodo di Wallach, ottenni una massa cristallina che fondeva a 84° con decomposizione. Non ho ottenuto allo stato solido nè il cloridrato, nè il bromuro.

Studio del prodotto N. 2. — Questo prodotto è una massa molle, scura, insolubile nell'acqua, non volatile, e neutra al tornasole. Digerita e freddo con benzol si scinde in un olio quasi nero solubile nel benzol, ed in una sostanza biancastra solida. La purificazione di questa sostanza è assai difficile perchè quantunque essa sia poco solubile a freddo è abbastanza solubile al caldo nei solventi ordinarii, essa si depone in forma gelatinosa e trattiene molto solvente che abbandona solo con lentezza diminuendo moltissimo di volume. Non ostante ciò sono riescito ad averne alcuni decigrammi abbastanza colorati. Osservata con una lente, si vedono dei piccoli mammelloni. Essi fondono con decomposizione sopra 270°. È una sostanza indifferente.

La media di due determinazioni di carbonio ed idrogeno ha dato:

C %	74,00
H %	10,16

da cui si calcola la formola più verosimile: $C_{10}H_{20}O_2$ che richiede

C %	73,46
H %	10,20
O %	16,33

Studio del prodotto N. 3. — Questo prodotto è più abbondante e rappresenta circa i $^2/_3$ del peso della resina primitiva.

È una resina scura, molle, solubile nei carbonati alcalini, solubilissima nei solventi alcool, etere, benzol, acido acetico, poco nella ligroina. Si decompone ad alta temperatura carbonizzandosi, e dando

quantità minime di prodotti oleosi. Rimane immutata se si fonde con eccesso di potassa caustica, e se sia trattata con sodio ed alcole a caldo.

Grammi 400 di questa resina distillati con polvere di zinco diedero cm.^{3} 100 circa di un olio nero di cui solo grammi 17 circa sono volatili con vapor d'acqua. Questa parte bolle da 140 a 220^0, e sembra essere un misto di omologhi del benzol di cui lo studio non sarà possibile che con quantità maggiori di prodotto.

Studio del prodotto N. 4. — Questo precipitato fu lavato e seccato, poi estratto con benzol che lo scioglie a caldo in massima parte. Distillato il benzol il residuo cristallizza, la massa cristallina, si libera da un olio di cui è imbevuta spremendola fra lastre porose.

Estraendo questa massa ancor gialla con acqua bollente, si ottengono dei fiocchi incolori che si sciolgono nei carbonati alcalini. Precipitandone frazionatamente la soluzione alcalina diluita, e ripetendo molte volte l'operazione sono riescito a togliere una parte vischiosa e ad ottenere dei cristallini incolori, splendenti, che fondono nettamente a 156-157^0.

Gr. 0,2908 di sostanza diedero di CO_2 gr. 0,6864 e di H_2O grammi 0,1414.

La composizione di questo acido risponde alla formola $C_9H_{10}O_3$.

	calcolato per $C_9H_{10}O_3$	trovato
C %	65,06	64,43
H %	6,02	5,72

Sono descritti alcuni ossiacidi di questa formola chiamati xiletinici e che hanno anche un punto di fusione molto vicino a quello da me trovato.

L'acido da me ottenuto non si colora con $FeCl_3$, e ne ho avuto troppo poco per accertarmi in un modo qualsiasi della presenza dell'ossidrile.

Studio del prodotto N. 5. — Il liquido fortemente acido, viene neutralizzato con soda e tirato a secco.

Il residuo salino è formato da cloruro e da acetato sodico. Trattato con acido solforico in eccesso e distillato in bagno d'olio ho ottenuto grammi dieci circa di *acido acetico* che ho riconosciuto alle sue proprietà, ed alla analisi di un sale di argento.

Studio del prodotto N. 6. — Il residuo salino diventato incoloro è formato in gran parte da cloruro di sodio, da piccola quantità da un sale di un acido organico.

Sciolto in acqua, reso appena alcalino cen ammoniaca e trattato con cloruro di calcio mi diede un precipitato che seccato a 100° a peso costante conteneva Ca %$_0$ 18,85, mentre l'isouvitinato di calcio richiede Ca %$_0$ 18,35.

Studio del prodotto N. 7. — Il residuo della distillazione, quasi esente di alcole, è denso, scuro e odora di frutta. Col riposo si divide in due strati di cui l'inferiore è una soluzione complessa in cui finora ho constatato solo la presenza di acidi in parte liberi ed in parte salificati. Neutralizzando questo liquido con ammoniaca, separando una materia oleosa scura che si precipita e trattando con cloruro di calcio, ho ottenuto un abbondante precipitato polveroso il quale cede all'acido cloridrico alcoolico dell'*acido isouvitinico* che ho riconosciuto alle sue proprietà ed alla sua composizione.

Questo acido fonde a 174-175°, sviluppando bolle gassose.

	calcolato per $C_9H_8O_4$	trovato
C %	60,00	60,35
H %	4,44	4,61

Le acque madri da cui si separò il sale calcico dell'acido isouvitinico, evaporate lentamente danno dei mammelloni neri che non sono riescito a purificare, e delle croste cristalline da cui può ricavarsi ancora acido isouvitinico.

Lo strato superiore viene distillato con vapor d'acqua che trasporta una sostanza volatile. Nel vaso distillatorio rimane poca resina molle.

I liquidi distillati sono estratti con etere e questo, dopo asciugato, vieno distillato. Il residuo è un liquido non perfettamente incoloro, piuttosto denso, e odorante di frutta. Mantenuto lungamente a temperatura bassa non accenna a solidificarsi. Siccome accenna a decomporsi alla temperatura di ebollizione che è supeperiore ai 190° alla pressione ordinaria, così lo distillo nel vuoto dove passa tutto fra 110 e 130°.

Ne ottengo circa 18 grammi.

Questa sostanza si combina con bisolfito sodico, riduce l' ossido di argento ammoniacale e colora in rosso l'acido fuchsinsolforoso, è quindi un'aldeide od un chetone.

Le ultime tre frazioni ottenute distillando il terpene (Vedi studio del prodotto N. 1) hanno un comportamento analogo, e quindi le riunisco.

Distillo frazionatamente nel vuoto tutta l' aldeide o chetone di cui dispongo, ed ottengo tre frazioni 110-115°, 115-120°, 120-125°, mentre il termometro sale continuamente senza accennare mai ad una temperatura fissa. Di queste frazioni la prima si combina integralmente con bisolfito, la seconda in massima parte, e la terza meno completamente della seconda.

La sostanza riottenuta dal bisolfito e disseccata quanto meglio ho potuto non ha un punto di ebullizione veramente costante perchè bolle da 110 a 117° e ho dovuto rinunciare ad ulteriori frazionamenti per non alterarla con prolungati e ripetuti riscaldamenti, riversandola invece per altre ricerche.

Gr. 0,2958 di sostanza diedero di CO_2 grammi 0,8543 e di H_2O gr. 0,2990.

	calcolato per $C_{10}H_{16}O$	trovato
C %	78,94	78,76
H %	10,52	11,23

Si addiziona quattro atomi di bromo, ma il bromuro è un olio incristallizzabile.

Per risolvere la questione se essa sia un'aldeide od un chetone ho ricorso all'ossidazione. Ho sciolto nella minor quantità possibile di ammoniaca l'ossido di argento ottenuto da grammi 14 di nitrato di argento in modo che rimanesse un poco di ossido indisciolto. Il filtrato l'ho diluito a mezzo litro ed a poco per volta ho versato questa soluzione in mezzo litro di acqua in cui avevo stemperato grammi sei della supposta aldeide.

Avviene riduzione completa solo scaldando dolcemente. Il liquido filtrato contenente il sale argentico del nuovo acido viene acidificato con acido fosforico in piccolo eccesso, e sottoposto a distillazione con vapor di acqua. Essendomi accorto che il distillato è neutro, estraggo molte volte con etere il liquido ed ottengo un

olio incoloro che cristallizza dopo poco. La massa cristallina purificata si presenta in cristallini incolori microscopici, insolubili nell'acqua, solubilissimi in alcool ed etere. Fondono nettamente a 103-104°.

	calcolato per $C_{10}H_{16}O_2$	trovato
C %	71,42	71,66
H %	9,52	9,78

Questo acido forma un sale argentico incoloro, molto voluminoso, insolubile nell'acqua, e poco alterabile alla luce. Seccato a peso costante contiene Ag % 39,37, mentre per un sale $C_{10}H_{15}O_2Ag$ si calcola Ag % 39,16.

Da ciò risulta che la sostanza è un'aldeide alifatica e non satura : lo studio di essa è ancor troppo incompleto per azzardare delle ipotesi sulla sua struttura.

Il signor Semmler [1] descrive una serie di sostanze che esso chiama canfore olefiniche, perchè a catena aperta, le quali trovansi negli olii essenziali di piante aromatiche. Un gruppo di esse è costituito da isomeri della formola $C_{10}H_{16}O$. Queste sostanze in condizioni favorevoli si trasformano in cimene per semplice eliminazione di acqua.

A me sembra che l'aldeide da me descritta abbia molta somiglianza coll'*aldeide geranica* una delle canfore olenifiche del signor Semmler [2] e l'acido che se ne ottiene sia l'acido *isogeranico* descritto da Barbier e Bouveault [3] perchè coincidono il punto di fusione, la composizione ed altre proprietà.

Conclusioni.

Col metodo da me seguito nello studio della resina estratta dalla gomma-gutta ho ottenuto da essa le seguenti sostanze :

Un limonene $C_{10}H_{16}$.

Un'aldeide $C_{10}H_{16}O$ (aldeide geranica).

[1] Berl Ber. **24**, 201.

[2] Berl. Ber. **23**, 2965.

[3] Comptes rendus **122**, 393

Acido isouvitinico.

Un acido xiletinico $C_9H_{10}O_3$.

Un misto di omologhi del benzol.

Una sostanza neutra $C_{10}H_{20}O_2$.

Acido acetico.

Alcool metilico.

Alcuni di questi prodotti come l'acido acetico, l'alcool metilico, gli omologhi del benzol sono indubbiamente prodotti di demolizione molto profonda, e l' isolamento dei composti più complessi da cui derivano sono i problemi che mi propongo nella continuazione di questo studio.

Quanto al limonene si può dubitare che esso preesista nella resina gialla primitiva perchè nè la distillazione con vapor d'acqua, nè quella con fenol, nè la distillazione secca me ne hanno dato alcun sentore.

Anzi si può supporre che esso provenga dall'aldeide geranica, o dal complesso di cui questa fa parte nella resina originaria.

Devo notare che questi saggi furono fatti con una qualità di gomma-gutta di cui non mi fu possibile conoscere la provenienza e l'origine.

Mantova. Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Giugno 1896.

Su di un nuovo procedimento per la separazione dei fosfati nel gruppo dell'ammoniaca;

nota di N. TARUGI.

(*Giunta l' 8 luglio 1896*).

Una volta provata, per saggi preliminari, nel precipitato ottenuto con ammoniaca la presenza dell' acido fosforico, si sa che in tale precipitato, oltre il ferro, il cromo, l'allumino e il manganese, si debbano ricercare anche il bario, lo stronzio, il calcio e il magnesio. I metodi in generale seguiti sono due; o nel precipitato si ricercano tutti gli elementi accennati facendo tanti piccoli saggi, o si procede all' eliminazione dell' acido fosforico. Sul primo dei

metodi mi sembra per fino inutile fare delle osservazioni, giacchè la suddivisione della sostanza in chimica analitica è il primo coefficiente per la perdita degli elementi. Il secondo metodo che analiticamente è razionale in pratica però, dato il sistema di procedere, dà resultati poco felici. Si separi l'acido fosforico o mediante ebollizione con soluzione di carbonato sodico, o per mezzo d'acido nitrico e stagno, gli inconvenienti che si presentano sono tali da richiamarvi sopra l'attenzione dell'analista.

Che la scomposizione dei fosfati mediante ebollizione con carbonato sodico non sia completo credo non abbia bisogno di dimostrazione. Così, per esempio, il fosfato di bario non è decomposto per nulla a freddo e solamente a caldo dalla soluzione di carbonato sodico, nello stesso modo si comporta lo stronzio; il calcio invece viene decomposto quasi totalmeute a freddo e non a caldo, il fosfato di ferro non è che in piccola parte decomposto dalla soluzione di carbonato sodico.

Nè resultati migliori si ottengono piuttosto coll' ebollizione, effettuando la separazione fondendo la sostanza con carbonato sodico, giacchè, mentre il fosfato di bario e di ferro sarebbero quasi totalmente scomposti; lo stronzio invece lo è pochissimo e il fosfato di calcio molto meno che per ebollizione.

La separazione poi dell'acido fosforico mediante stagno metallico e acido nitrico concentrato presenta tre inconvenienti, primieramente il composto di stagno con acido fosforico insieme all' acido metastannico forma una melma tale che difficilissimamente filtra e perciò impedisce il lavaggio del precipitato stesso con acqua ed esperimentalmente ho potuto provare che una buona parte della soluzione nitrica, contenente gli elementi da ricercare rimane insieme al precipitato, conducendo così a perdite rilevanti.

Il secondo degli inconvenienti è quello che in qualunque modo si proceda sia a freddo, sia a caldo, l'acido nitrico trasforma sempre una piccola quantità di stagno in nitrato stannoso, che passando poi nel liquido filtrato, per aggiunta di ammoniaca, dà luogo alla formazione di un precipitato bianco dotato in apparenza di tutte le proprietà dell'idrato di alluminio sciogliendosi nell'idrato di sodio e ritornando fuori per aggiunta di cloruro ammonico.

Il terzo inconveniente è quello di dovere aggiungere alla soluzione nitrica concentrato per neutralizzare, una grandissima quan-

tità di ammoniaca che per la formazione di sali ammoniacali in così gran copia, non può riuscire che nociva, e nel caso poi di dover eliminare anche l'acido ossalico, è d'uopo allora aggiungere un volume grandissimo di soluzione di carbonato sodico che pure turba l'andamento analitico.

Considerate tutte le difficoltà dei metodi sovraccennati, io ne propongo un altro che m'ha dato sempre risultati felicissimi.

Procedimento.

Il precipitato ottenuto con ammoniaca in presenza di cloruro ammonico si tratta con acido acetico a freddo. Si sciolgono tutti gli idrati e tutti i fosfati ad eccezione del fosfato ferrico e alluminio e molti ossalati. Si filtra e al liquido filtrato si aggiunge acetato di piombo in eccesso che precipiterà tutto quanto l' acido fosforico e quella piccola parte di acido ossalico, giacchè il fosfato e l'ossalato di piombo sono del tutto insolubili nell' acido acetico. Si filtra di nuovo e dal filtrato si elimina prima con acido cloridrico e poi con alcune goccie di acido tioacetico, oppure con idrogeno solforato, l'eccesso di piombo. Si filtra facendo bollire il Il-liquido per scacciare l' idrogeno solforato e così preparata la soluzione acetica si mette in disparte. Il precipitato che rimane indietro per l' azione dell' acido acetico, quando sia presente pure l'acido ossalico, si fa cadere in una soluzione concentrata di carbonato sodico, nella quale, mentre che bolle a goccia a goccia si aggiunge la soluzione acetica messa in disparte e in tal guisa la separazione riesce completa e netta. Il solo fosfato di ferro rimane indecomposto, ma ciò non produce alcuna difficoltà essendo indifferente per il metodo che il ferro nel secondo trattamento con ammoniaca e cloruro ammonico, venga giù o come fosfati o come idrati.

Se dai saggi precedenti risulta l'assenza dell'acido ossalico, allora per il trattamento del precipitato con acido acetico, abbiamo detto che rimane indietro solamente il fosfato ferrico e l' alluminico e allora questa parte del precipitato insolubile nell' acido acetico si esamina a parte ricercando in una piccola porzione il ferro e in un'altra l'alluminio seguendo per questi i soliti metodi. La soluzione acetica in questo caso si tratta con ammoniaca e cloruro ammonico e si procede come d'ordinario.

Pisa. Istituto di Chimica farmaceutica.

Sintesi nella serie degli acidi adipici;

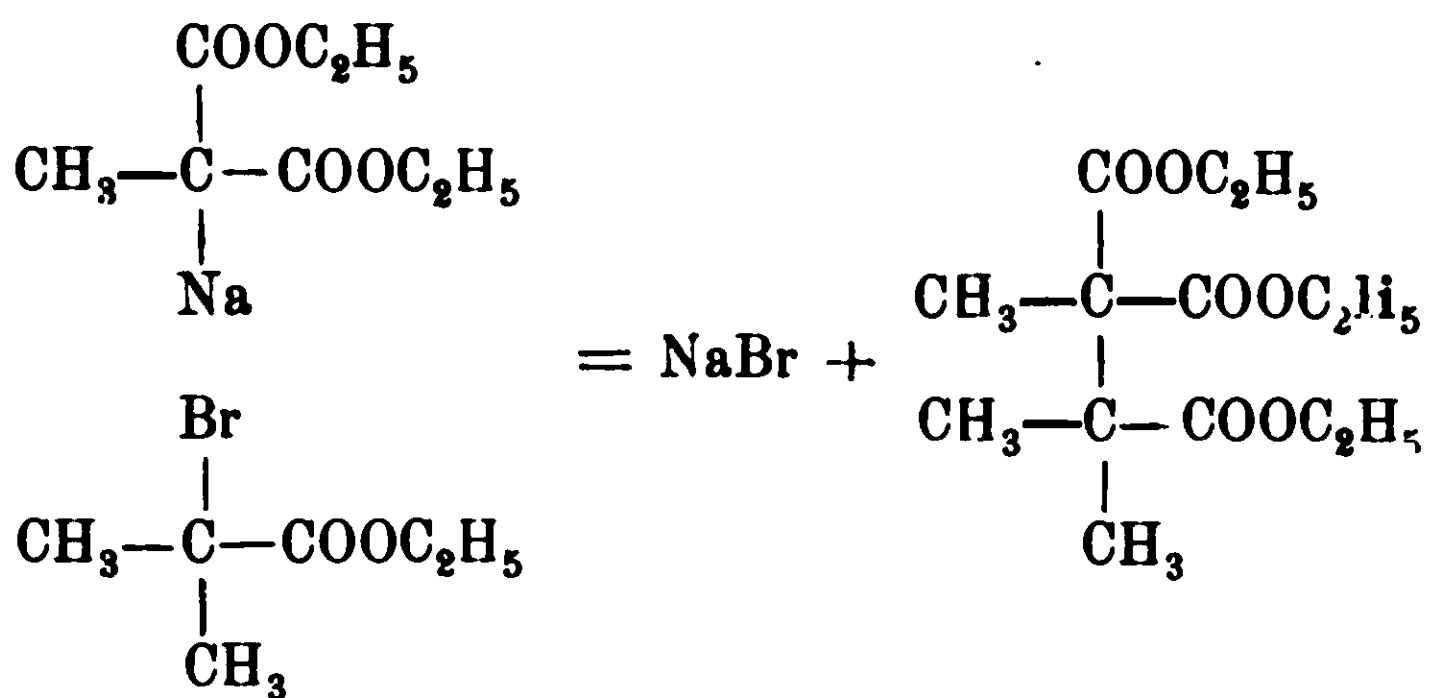
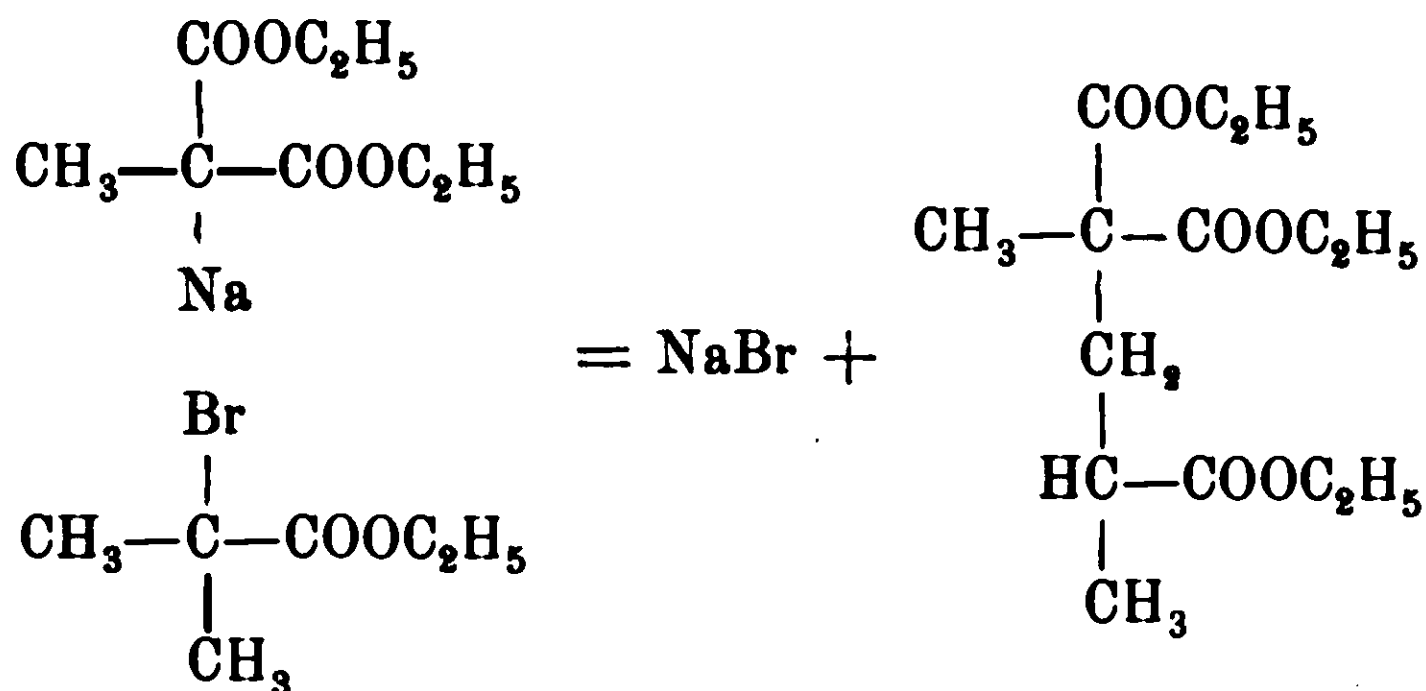
memoria di C. MONTEMARTINI.

(Giunta il 20 giugno 1896).

I lavori di Bischoff, di Auwers, di V. Meyer e di altri hanno dimostrato che quando sul composto sodico dell'etere etilico dell'acido malonico, o di un acido alchilmalonico, si fa reagire un etere di un acido grasso alogenato, la reazione che ha luogo è molto complessa perchè, oltre all'originarsi acidi bibasici sostituiti stereoisomeri, si formano pure acidi bibasici isomeri pel cambiamento di posizione dell'elemento alogeno nella molecola dell'etere dell'acido grasso monobasico. Le reazioni meglio studiate, e sulle quali le recenti esperienze di Auwers [1] hanno portato luce riguardo al loro meccanismo, sono specialmente quelle di condensazione dell'etere metilsodiomalonico coll'etere α-bromoisobutirrico, ove, oltre ad acidi della serie succinica, si ottengono pure acidi della serie glutarica, potendo la reazione avvenire secondo l'equazione

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ Na \\ \\ Br \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} = NaBr + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

oppure secondo l'altra

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ Na \\ \\ Br \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} = NaBr + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HC-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

(1) Annalen vol. **285**, pag. 241 e seguenti.

e quindi l'etere alogenato funzionare come un α e come un β-derivato.

Finora non sono state tentate simili reazioni con eteri alogenati γ che condurrebbero ad acidi adipici, ed io ho intrapreso questo studio che offre un certo interesse sotto diversi punti di vista.

Prima di tutto nella serie adipica non si trova altro fatto ben constatato di stereoisomeria, all'infuori di quello degli acidi αα-dimetiladipici di Zalinsky, e gli acidi adipici monosostituiti che si ottennero o per sintesi da Perkin e Bone (1), o come prodotti di ossidazione del Pulegone e del Mentone da Semmuler (2), Wagner e da Manasse e Rupe (3), non hanno presentato finora casi di stereoisomeria.

In secondo luogo, come riportano K. Auwers e V. Meyer (4), venne dimostrato da Reformatzky che l'acido adipico non dà anidride, mentre l'acido β-metiladipico pare suscettibile di darla (5); quindi si presenta il problema di stabilire quale influenza abbia la natura e la posizione del gruppo alchilico sostituente sull'anidrificazione di questi acidi.

Finalmente rimane da stabilire se nell'acido grasso γ-alogenato l'elemento alogeno gode di una certa mobilità, come succede per l'etere α-bromoisobutirrico.

Come materiale di facile preparazione ho adoperato nelle mie ricerche l'etere γ-clorobutirrico, e su di esso ho fatto reagire l'etere sodiomalonico e l'etere metil- ed etilsodiomalonico.

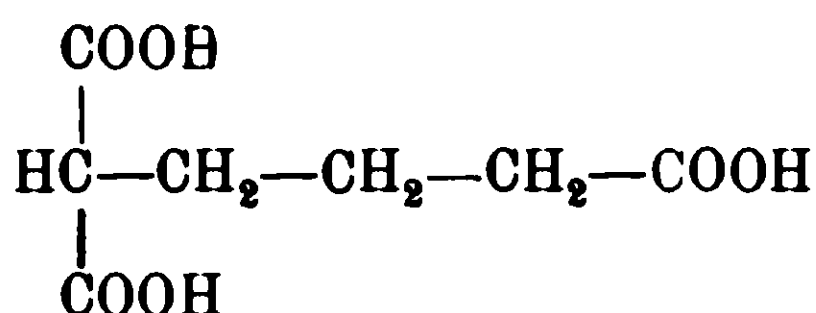
I. Azione dell'etere malonico sull'etere γ-clorobutirrico.

L'etere γ-clorobutirrico di cui mi servii in questo studio fu preparato saponificando con alcool ed acido cloridrico gasoso il nitrile γ-clorobutirrico che secondo le indicazioni di S. Gabriel (6) si può ottenere dal clorobromuro di trimetilene e cianuro di potassio. Il

(1) Journ. of Ch. Soc. 1895, pag. 115.
(2) Berichte XXV, 3513.
(3) Berichte XXVII, 1819.
(4) Berichte XXIII, 101.
(5) Manasse e Rupe, Berichte XXVII, 1819.
(6) Berichte XXIII, 1771.

metodo che trovai più conveniente per far reagire quest'etere coll'etere malonico è il seguente.

In un palloncino munito di refrigerante a ricadere si pongono gr. 25 di etere malonico che si mescola con due volte e mezzo il suo volume di alcool assoluto. In questa miscela si lasciano cadere gr. 3,6 di sodio metallico in piccoli pezzetti avendo cura di evitare una forte elevazione di temperatura, indi, dopo raffreddamento, gr. 23,54 di etere γ-clorobutirrico, e si riscalda il tutto a bagno di acqua per duo ore agitando di frequente. Trattando il prodotto della reazione con acqua si separa un olio che si estrae con etere; l'etere viene evaporato ed il residuo distillato nel vuoto. Operando ad una pressione di 30 mm. passa tra 90-100^0 circa la metà dell'etere malonico e dell'etere clorobutirrico che non hanno reagito, e raccogliendo ciò che passa sopra 170^0 si arrivano a separare 15 gr. di un olio che è l'etere etilico dell'acido tribasico

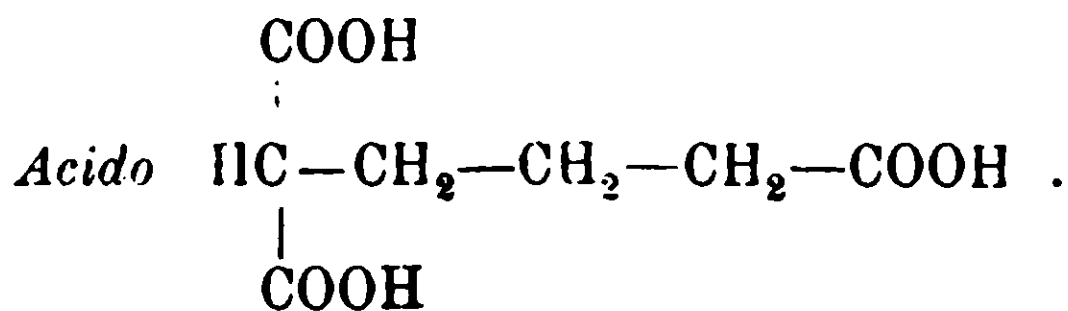
$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ HC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

quasi puro. Quest'olio può senz'altro servire alla preparazione dei corpi descritti in questa memoria. Con una seconda rettificazione si ha l'etere puro.

Si può avere una nuova porzione dell'etere dell'acido tribasico, se si riuniscono i prodotti che passano tra 90 e 120^0, si trattano con una nuova porzione di sodio sciolto in 10 parti di alcool assoluto e si ripete la descritta operazione.

Gr. 0,3340 di etere diedero per combustione gr. 0,6892 di anidride carbonica e gr. 0,2415 di acqua; quindi :

	trovato	calcolato per $C_{13}O_6H_{22}$
C	56,25	56,93
H	8,03	8,03

L'etere così ottenuto è un liquido incoloro, bollente a 175-176^0 alla pressione di 18 mm., avente una densità di 1,0726 a 15^0.

$$\text{Acido}\quad \begin{array}{l} COOH \\ | \\ HC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH \\ | \\ COOH \end{array}\ .$$

Si ottiene facilmente e con rendimento quasi quantitativo saponificando il precedente etere con potassa alcoolica al 25 per cento. Impiegando un peso di idrato potassico eguale a quello dell'etere basta far bollire mezz'ora a ricadere per ottenere la saponificazione completa. L'alcool viene scacciato completamente a bagno maria nel mentre si fa gorgogliare una corrente di anidride carbonica nel liquido, si acidifica poi con acido cloridrico e si estrae l'acido tribasico con etere privo di alcool.

L'acido tribasico si ha cristallizzato per evaporazione dell'etere; esso è quasi insolubile nella benzina anche a caldo, e molto solubile invece nell'etere acetico col quale dà soluzioni soprasature che cristallizzano difficilmente; lo si ha ben cristallizzato in aghi che si raggruppano in piccole sfere con una miscela di benzina ed etere acetico. Comincia a fondere a circa a 130° dando anidride carbonica.

Gr. 0,2674 di acido tribasico diedero alla combustione gr. 0,4330 di anidride carbonica e gr. 0,1328 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7O_6H_{10}$
C	44,17	44,21
H	5,46	5,26

Non ho potuto determinare con sufficiente esattezza la tribasicità dell'acido mediante la soluzione titolata di soda per difetto di un indicatore. I tre indicatori adoperati mi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,3089 di acido in presenza di fenolftaleina richiesero cc. 46,5 di soda normale decimo perchè la soluzione si arrossasse; secondo la teoria ne sarebbero richiesti 48,77 cc.

Gr. 0,3293 di acido in presenza di tornasole richiesero cc. 34,50 invece di 36,10 cc. per cambiare la tinta del tornasole.

Gr. 0,2067 di acido in presenza di rosso Congo richiesero 12 cc. di soluzione di soda normale decimo, invece di 32,64 cc. per ottenere il cambiamento di tinta.

La basicità dell'acido in questione fu perciò determinata mediante il sale di argento ed il sale di calcio.

Il *sale di argento* si ottiene trattando una soluzione neutra del sale sodico con nitrato di argento. È costituito da un precipitato bianco cristallino, un po' solubile nell'acqua a caldo.

Gr. 0,2630 di sale essiccato a 100° lasciarono per calcinazione gr. 0,1668 di argento, quindi :

	trovato	calcolato per $C_7H_7O_6Ag_3$
Ag	63,42	63,40

Il *sale di calcio* fu preparato aggiungendo latte di calce ad una soluzione dell'acido, ed eliminando l'eccesso di ossido di calcio con corrente di anidride carbonica a caldo. È più solubile nell' acqua a freddo che a caldo; cristallizza con due molecole di acqua.

Gr. 0,3315 di sale asciugato all'aria perdettero a 180° gr. 0,0219 di acqua;

Gr. 0,4204 di sale essiccato a 180°, lasciarono per calcinazione gr. 6,1427 di ossido di calcio; dunque :

	trovato	calcolato per $(C_7H_7O_6)_2Ca_3 + 2H_2O$
Ca	22,98	23,03
H_2O	6,60	6,79

Acido adipico.

L'acido tribasico testè descritto cede, come dissi, anidride carbonica già alla temperatura di 130°; l'eliminazione completa dell'anidride carbonica si fa abbastanza facilmente tenendo l'acido a 150°. Però si guadagna in tempo e nella purezza del prodotto che si ottiene eliminando l' anidride carbonica colla distillazione nel vuoto. Alla pressione di 10 mm. passa verso 210° un acido che si solidifica immediatamente. L' acido distillato si ha puro dopo due cristallizzazioni dall'etere acetico a caldo; allora fonde a 149°,8.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,3103 di acido diedero per la combustione gr. 0,5069 di anidride carbonica e gr. 0,1944 di acqua, quindi :

	trovato	calcolato per $C_6H_{10}O_4$
C	49,01	49,31
H	6,96	6,85

Il punto di fusione e la composizione centesimale insieme al metodo di sintesi mostrano che qui si tratta di acido adipico. Questa deduzione è pure confermata dalla composizione del sale di calcio che si preparò per azione del latte di calce nella soluzione dell'acido.

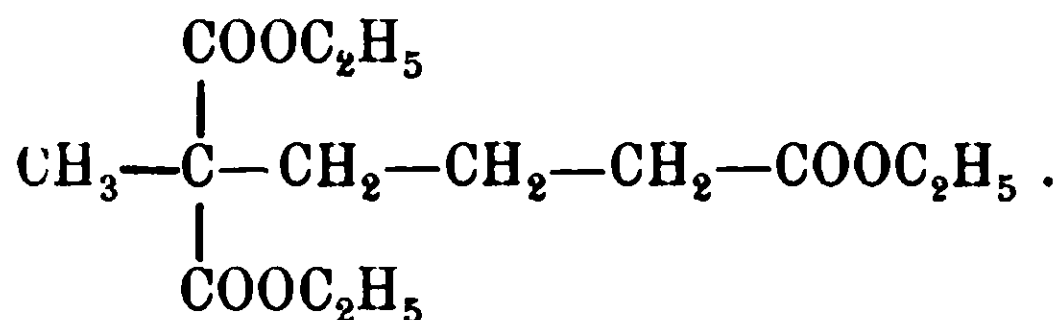
Gr. 0,2185 del sale asciugato all'aria a 180° perdettero gr. 0,0193 di acqua; calcinati lasciarono un residuo di 0,0603 di ossido di calcio, quindi :

	trovato	calcolato per $C_6O_4H_8Ca + H_2O$
Ca	19,73	19,80
H_2O	8,85	8,90

Fra i processi conosciuti di preparazione dell'acido adipico credo che l'esposto sia il più facile e quello che dia il miglior rendimento. Nella reazione descritta non si potè constatare la contemporanea formazione di acidi isomeri all' adipico, perciò pare che in queste condizioni il cloro dell' etere γ-clorobutirrico non subisca nessun mutamento di posizione, e la reazione non dia luogo a spostamenti molecolari.

II. Azione dell' etere dell' acido metilmalonico sull' etere γ-clorobutirrico

L'etere metilmalonico fu preparando metilando l'etere malonico seguendo le norme descritte da Conrad [1]. Procedendo come si fece per l' etere malonico ed impiegando di etere metilmalonico e di etere γ-clorobutirrico, le quantità corrispondenti a gr. 3,6 di sodio, si ha, distillando nel vuoto, una certa quantità di questi eteri che passa inalterata tra 90 e 100°, e poi sopra 170° si possono separare circa 12 gr. di un etere che dovrebbe essere rappresentato dalla formola :

$$CH_3-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5 .$$

(1) Annalen vol. **204**, pag. 130.

Un rendimento eguale in quest'etere si ha se invece di partire dall'etere metilmalonico puro si parte dall' etere malonico e lo si tratta due volte successive con sodio metallico nel modo seguente. Nel solito palloncino munito di refrigerante a ricadere si mettono gr. 25 di etere malonico mescolato con tre volte il suo volume di alcool assoluto, indi si lasciano cadere nella miscela gr. 3,6 di sodio a piccoli pezzetti. Dopo raffreddamento si aggiungono a goccia a goccia gr. 22,23 di joduro di metile, si fa bollire per mezz'ora, si aggiungono nuovamente gr. 3,6 di sodio, e finalmente gr. 23,54 di etere γ-clorobutirrico. Tanto in questo caso, come quando si impiega l'etere metilmalonico, per avere miglior rendimento, invece di riscaldare il palloncino a bagno di acqua, giova rinchiudere il tutto in un autoclave che si riscalda per due ore a 150°. Il prodotto trattato con acqua ed estratto con etere viene distillato nel vuoto.

Anche qui se alle porzioni che passano tra 90 e 170° si aggiunge una quantità di sodio pari all'adoperata e sciolta in dieci parti di alcool assoluto, si può avere una nuova porzione dell' etere che distilla sopra 170°.

L'olio ottenuto è incoloro; rettificato con una nuova distillazione nel vuoto passa quasi interamente, tra 181-183° alla pressione di 12 mm. La sua composizione corrisponde alla scritta formola come lo rivela la combustione eseguita:

Gr. 0,2945 dell'etere diedero gr. 0,6296 di anidride carbonica e gr. 0,2250 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{24}O_6$
C	58,30	58,33
H	8,49	8,33

Acido tribasico.

La saponificazione dell' etere descritto si fa quasi quantitativamente bollendolo per mezz'ora con un egual peso di idrato potassico sciolto in un triplo peso di alcool. Evaporato l'alcool in presenza di anidride carbonica si libera l'acido con acido cloridrico e lo si estrae con etere privo di alcool.

L'acido tribasico che si ha come residuo della distillazione del-

l'etere non cristallizza, è un denso sciroppo che tenuto anche per vari giorni nel vuoto su acido solforico non accenna a solidificarsi. Riscaldato verso 105° comincia a perdere anidride carbonica, la decomposizione aumenta elevando la temperatura. Non credetti opportuno studiarlo ulteriormente ma lo convertii senz'altro nel corrispondente acido bibasico.

Acido bibasico.

Si ottiene mediante la distillazione nel vuoto del precedente acido; anche in questo caso trovai la distillazione più conveniente del semplice riscaldamento. Alla pressione di 22 mm. distilla a 220°; saturandolo con idrato potassico, facendo bollire con nero animale ed estraendolo con etere privo di alcool, dopo avere acidificato con acido cloridrico, si arriva ad avere l'acido bibasico incoloro.

L'analisi mostra che quest'acido ha veramente la composizione di un acido metiladipico ($C_7H_{12}O_4$), infatti:

Gr. 0,3259 di acido diedero per la combustione gr. 0,6252 di anidride carbonica e gr. 0,2275 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,32	52,50
H	7,76	7,50

Anche il *sale di argento* che precipita trattando la soluzione del sale sodico con nitrato di argento, conferma tale composizione:

Gr. 0,2799 di sale essiccato a 100°, lasciarono per calcinazione gr. 0,1620 di argento, dunque;

	trovato	calcolato per $C_7H_{10}O_4Ag_2$
Ag	57,87	57,75

Il sale di calcio preparato colla soluzione dell'acido e latte di calce è solubilissimo nell'acqua a freddo, e si deposita cristallino quando se ne fa bollire una soluzione molto concentrata; non fu però possibile raccoglierne una porzione per l'analisi perchè i cristalli scomparivano tosto pel raffreddamento.

L'acido libero appena preparato è un liquido vischioso miscibile in ogni proporzione con acqua, benzina, etere acetico. Tenuto vari

giorni su acido solforico nel vuoto si cominciano a deporre dei minuti cristalli. Separando questi cristalli a mano a mano che si producevano, mediante filtrazione sotto pressione, si ottennero varie porzioni di acido cristallizzato. La prima di queste porzioni, molto piccola relativamente alla massa totale dell'acido (era di 1 gr. per 29 gr. di acido), fondeva male, cominciava a rammollire verso 60° e non era completamente fusa che a 115°. Le altre porzioni fondevano meglio, tra 60 e 65°, anzi se si aveva cura di riprenderle con poca acqua, lasciare evaporare l'acqua su acido solforico, prendere i primi cristalli che si formavano e premerli bene tra carta bibula, si avevano prodotti fondenti tra 63 e 64°. Anche le combustioni delle prime tre porzioni mostrano come, eccezion fatta dalla prima, le varie porzioni che successivamente cristallizzavano avevano la stessa composizione:

I. gr. 0,2176 dell'acido della prima porzione diedero gr. 0,5127 di anidride carbonica e gr. 0,1818 di acqua;

II. gr. 0,2759 dell'acido della seconda porzione diedero gr. 0,5275 di anidride carbonica e gr. 0,1861 di acqua;

III. gr. 0,2731 dell'acido della terza porzione diedero gr. 0,5235 di anidride carbonica e gr. 0,1867 di acqua, quindi:

	trovato			calcolato per $C_7H_{12}O_4$
	I.	II.	III.	
C	51,47	52,15	52,28	52,50
H	7,44	7,49	7,60	7,50

Il contenere la prima porzione meno carbonio è dovuto alla presenza di piccole quantità di acido adipico (la cui composizione centesimale è C = 49,31; H = 6,85) derivante dal fatto che una piccola porzione di etere malonico, sfuggita alla metiiazione, reagì in seguito coll'etere γ-clorobutirrico. Potei constatare la presenza dell'acido adipico cristallizzando due volte dall'etere acetico bollente ciò che mi rimaneva della prima porzione, ed entrambe le volte raccogliendo solo i primi cristalli depositati. Arrivai così ad avere un composto fondente a 148°; la sua esigua quantità non mi permise nè di depurarlo ulteriormente, nè di farne una combustione. La presenza di questo acido adipico non ha influito sull'analisi dell'acido bibasico, sopra riportata, stante la sua piccola quantità.

Dopo varie separazioni di sostanza cristallina l'acido bibasico si mantiene liquido alla temperatura ordinaria, lasciato per dodici ore in una miscela frigorifera depose ancora qualche parte cristallina che fu immediatamente separata, ma non solidificò interamente. La parte solida pel suo punto di fusione fu riconosciuta identica alle parti solide precedentemente separate, per la parte liquida si fece senz'altro una combustione:

Gr. 0,2111 di acido liquido diedero gr. 0,4078 di anidride carbonica e gr. 0,1482 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,80	52,50
H	7,80	7,50

Temendo che i risultati dell'analisi, non troppo concordanti colle teorie, fossero dovute all'alterazione dell' acido in causa dei molti maneggi fatti per separarlo dalla parte solida, distillai l'acido liquido nel vuoto. Esso alla pressione di 24 mm. passò tra 220-224°; ecco la combustione fatta sul prodotto distillato:

Gr. 0,2747 di acido distillato diedero gr. 0,5385 di anidride carbonica e gr. 0,1861 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	53,48	52,50
H	7,53	7,50

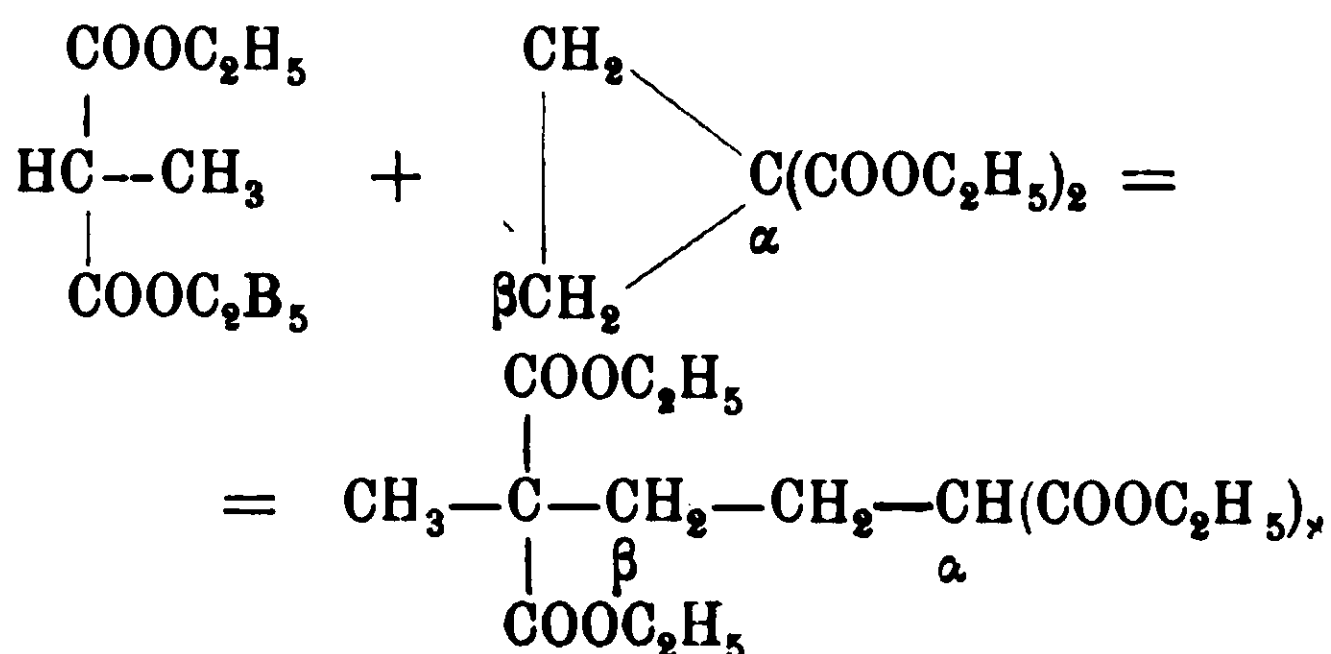
Riuscii a spiegare questo risultato inaspettato, perchè ero sicuro della purezza del prodotto, avendo in un'altra distillazione dell'acido liquido osservato il passaggio di acqua nei primi istanti della distillazione. La formazione di acqua è indizio che per la distillazione l'acido si converte parzialmente in anidride; la composizione centesimale di quest' ultima essendo C = 59,15; H = 7,04 spiega i risultati avuti nella precedente analisi.

Acido solido.

Il metodo di sintesi e la composizione conducono ad ammettere che tanto l'acido solido, che il liquido siano due acidi α-metiladipici. Per l'acido solido, che non si può cristallizzare dall'etere ace-

tico nè dalla benzina, questa deduzione resta confermata dal punto di fusione (63-64^0) che corrisponde perfettamente a quello dell'acido α-metiladipico descritto recentemente da Bone e Perkin [1] e preparato per condensazione dell'etere metilmalonico coll'etere dell'acido trimetilendicarbossilico secondo la reazione :

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ HC-CH_3 \\ | \\ COOC_2B_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2 \diagdown \\ \;|\qquad\quad C(COOC_2H_5)_2 \\ \;|\qquad\;\; \diagup \;\; \alpha \\ \beta CH_2 \end{array} =$$

$$= \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-CH_2-CH_2-CH(COOC_2H_5)_2 \\ |\;\; \beta \qquad\qquad\qquad \alpha \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

e successiva decomposizione dell'acido tetracarbossilico.

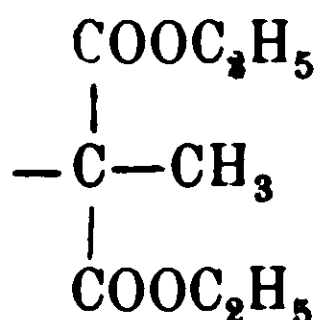
Il sale di calcio preparato col metodo già sopra detto concorda pienamente con quello descritto da Bone e Perkin, è cioè molto solubile a freddo e precipita a caldo solo da una soluzione molto concentrata.

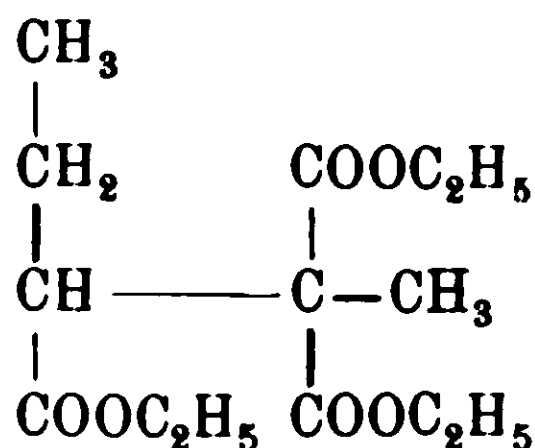
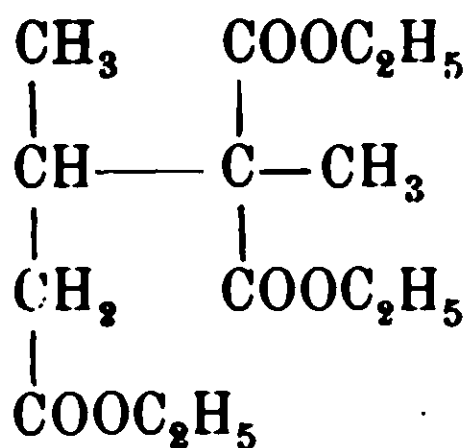
Acido liquido.

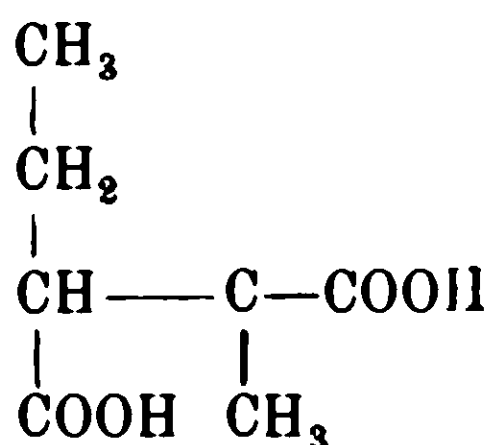
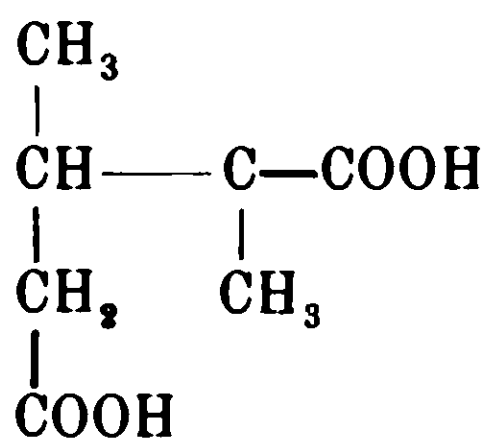
Guidato dalla sintesi mio primo pensiero fu di vedere se l'acido liquido fosse uno stereoisomero dell'acido solido, ed a questo scopo cercai di convertirli uno nell'altro. L'acido liquido, scaldato in tubo chiuso a 180^0 con acido cloridrico, rimane liquido; rimane pure liquido trattandolo a caldo con cloruro di acetile e riprendendo con acqua il prodotto della reazione. Anche l'acido solido non si modifica quando è sottoposto agli stessi trattamenti. Il non poter convertire con queste operazioni uno dei due acidi nell'altro, e l'avere Bone e Perkin nel citato lavoro descritto un solo acido α-metiladipico, esclude che qui si tratti di due acidi metiladipici stereoisomeri. Per spiegare la formazione dell'acido $C_7H_{12}O_4$ liquido non si può allora ricorrere ad altro che ad uno spostamento molecolare verificantesi parzialmente nell'atto della condensazione del-

[1] Journ. of Ch. Soc. 1895, pag. 115.

l' etere sodio-metilmalonico coll'etere γ-clorobutirrico. Questo spostamento può essere prodotto dall'etere metilmalonico che si unirebbe al carbonio γ dell'etere butirrico per mezzo del metile anzichè del carbonio centrale dell'acido, oppure dal fatto che il residuo

```
  COOC2H5
   |
 —C—CH3
   |
  COOC2H5
```

si unirebbe a qualche altro atomo di carbonio dell' etere butirrico anzichè ai carbonio in γ. Il primo spostamento resta escluso perchè mi porterebbe all'acido pimelico normale fondente a 104°, ben diverso dunque dall'acido liquido trovato. Spostamenti della seconda natura possono solo condurre a questi due composti :

```
CH3     COOC2H5        CH3
|       |              |
CH——————C—CH3          CH2          COOC2H5
|       |              |            |
CH2     COOC2H5        CH ——————————C—CH3
|                      |            |
COOC2H5                COOC2H5      COOC2H5
```

che generebbero gli acidi

```
CH3                    CH3
|                      |
CH——————C—COOH         CH2
|       |              |
CH2     CH3            CH ——————C—COOH
|                      |        |
COOH                   COOH     CH3
```

cioè un acido α-β-dimetilglutarico ed un acido metilsuccinico simmetrico.

La natura blanda della reazione studiata mi pare autorizzi ad escludere modificazioni più profonde; la composizione dell'acido liquido che descrissi esclude che la reazione tra l' etere metilmalonico e l'etere γ-clorobutirrico non avvenga tra una molecola dell'uno ed una molecola dell'altra in guisa da avere acidi a nucleo meno idrogenati.

L' acido liquido è ben diverso dall' acido metiletilsuccinico simmetrico che esiste in due modificazioni ([1]) di cui una fondente a 169-170° e l' altra fondente ad 84-85°. Non regge quindi che la ipotesi che l'acido liquido sia l'acido αβ-dimetilglutarico tanto più che esso si converte solo parzialmente in anidride per la distillazione nel vuoto.

Per giungere a dimostrare questo era necessario uno studio accurato degli acidi che derivavano dalla reazione dell' etere metilmalonico sull'etere γ-clorobutirrico, e prima di tutto era necessario avere un metodo che mi permettesse di separare nettamente i due acidi perchè col metodo seguito finora, non si è sicuri che l'acido liquido sia libero completamente dal solido.

Separazione degli acidi solido e liquido.

Mi valsi per effettuare questa separazione dell'azione frazionata del cloruro di acetile sulla miscela dei due acidi, metodo già seguito anche dall'Auwers per la separazione degli acidi alchilsuccinici ed alchilglutarici ([2]). Nel mio caso l'azione del cloruro di acetile è molto decisiva perchè gli acidi glutarici danno anidride, mentre gli acidi adipici o non ne danno, o ne danno di instabilissime, come pare se ne sia ottenuto dall'acido β-metiladipico ricavato da Manasse e Rupe ([3]) per ossidazione del Mentono.

In un palloncino munito di refrigerante a ricadere con attacco smerigliato si introducono 23 gr. della miscela degli acidi, 8 cc. di cloruro di acetile e si riscalda il tutto a circa 50°. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico si tiene il palloncino 24 ore sull'ossido di calcio nel vuoto, indi vi si introducono 20 cc. di benzina che forma una mescolanza col contenuto del pallone. Si mette il tutto in un imbuto a rubinetto e si aggiunge acqua in piccole porzioni (6 o 7 cc. per volta) avendo cura di rimescolare senza agitare troppo fortemente. Per la prima porzione di acqua si ebbe notevole riscaldamento in causa della decomposizione di un po' di cloruro di acetile rimasto inalterato. Concentrando separatamente le acque,

([1]) Beilstein 8ª ediz., vol. 1°, pag. 678.
([2]) Annalen vol. 285, pag. 220.
([3]) Berichte XXVII, pag. 1819.

delle cinque lavature fatte, a bagno maria si ebbero residui che nel vuoto su acido solforico cristallizzarono, la porzione prima, e la quinta molto difficilmente per la presenza in una di acido acetico, nell'altra di un po' dell'acido liquido Evaporando finalmente in presenza di acqua la benzina rimasta nell'imbuto, distillando nel vuoto il residuo e riprendendo con acqua si ebbe l'acido liquido che non cristallizzò anche dopo un prolungato soggiorno nel vuoto su acido solforico. La seguente combustione mostra che quest'acido aveva la composizione rispondente alla formola $C_7H_{12}O_4$:

Gr. 0,2825 dell'acido liquido diedero gr. 0,5420 di anidride carbonica e gr. 0,1935 di acqua; quindi :

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,32	52,50
H	7,61	7,50

Per l'identificazione della parte solida bastò il punto di fusione delle varie porzioni di acido distillate nel vuoto. Noto che in un'altra separazione fatta siccome tutte le porzioni anche dopo averle distillate nel vuoto rimanevano colorate, ho dovuto per avere gli acidi puri convertirli prima nei corrispondenti sali potassici, bollire questi con nero animale, acidificare con acido cloridrico ed estrarre i singoli acidi con etere privo di alcool.

Colle due porzioni, separate col cloruro di acetile e depurate, tentai di caratterizzare i due acidi mediante un'ossidazione limitata.

Ossidazione dell'acido α-metiladipico (acido solido).

Lo scopo di questa ossidazione è di vedere se dall'acido α-metiladipico si può arrivare all'acido adipico trattandolo con una quantità di acido cromico appena necessaria ad ossidare un metile.

Si fa bollire per 24 ore a ricadere una miscela di gr. 1,35 di acido solido, gr. 2,1 di bicromato potassico, gr. 6 di acido solforico e 20 cc. di acqua. Si estrae in seguito la massa con etere che evaporato lascia un residuo che solidifica. Cristallizzando questo residuo dall'etere acetico bollente, separando le prime porzioni che cristallizzano, ed evaporando l'etere acetico, in seguito riprendendo di nuovo le porzioni con etere acetico, riuscii a separare due por-

ziooi di cui uua che cristallizzava bene e fondeva a 182°, l' altro che non solidificava se non dopo l' eliminazione dell' etere acetico e fondeva a 62-65. L'ossidazione quindi aveva lasciata inalterata una parte dell'acido α-metiladipico ed aveva convertita l'altra nell'acido fondente a 182°. Il punto di fusione e la combustione mi fecero conoscere che quest'acido è il succinico :

Gr. 0,1743 dell'acido fondente a 182°, diedero gr. 0,2627 di anidride carbonica e gr. 0,0909 di acqua, quindi :

	trovato	calcolato per $C_4H_6O_4$
C	41,07	40,67
H	5,79	5,08

La scarsezza del prodotto di ossidazione non mi permise una ulteriore depurazione, l'acido succinico fu però caratterizzato anche per mezzo della sua reazione coi sali ferrici.

Ossidazione dell' acido liquido.

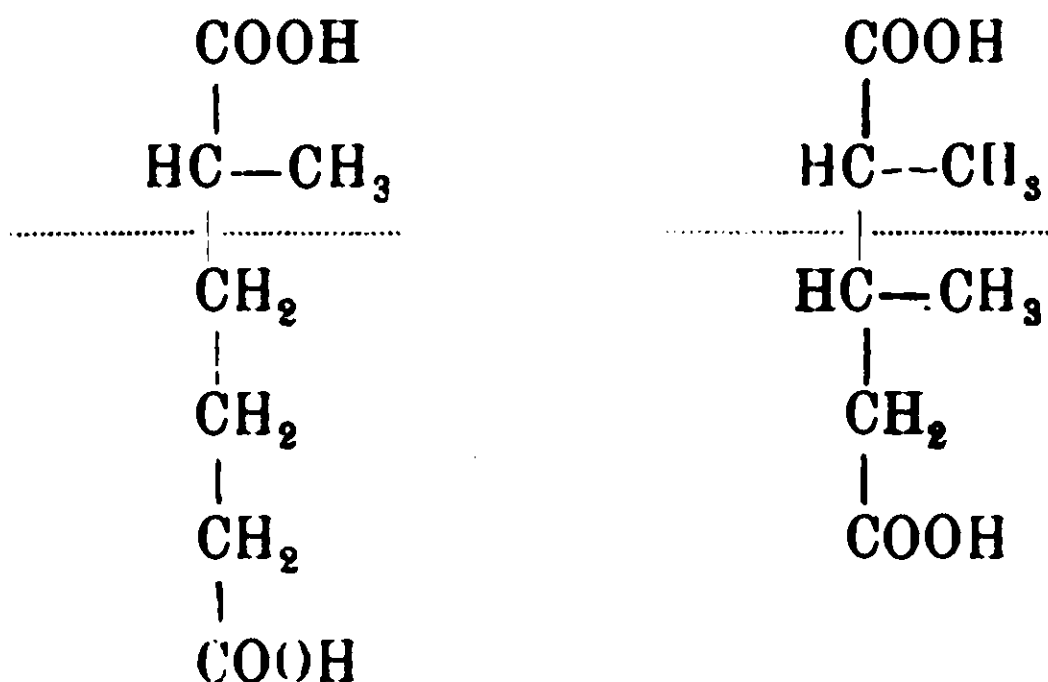
Questa ossidazione fu tentata, con una quantità di acido cromico necessaria a portar via due metili, nella speranza di arrivare all'acido glutarico od a qualche acido alchilsuccinico che permettesse di fare qualche deduzione sulla costituzione dell'acido liquido.

Si fanno, come pel caso precedente, bollire a ricadere per 24 ore gr. 6,6 di acido con gr. 22,7 di bicromato potassico, 112 gr. di acqua, 33 gr. di acido solforicc; si estrae poscia con etere privo di alcool. Il residuo di evaporazione dell' etere ha odore di acido formico ed acetico; l'acido formico fu pure riscontrato colla reazione col cloruro mercurico; dal residuo si depone in seguito un acido che dopo cristallizzazione dall' etere acetico fonde a 183° e che ha la composizione dell'acido succinico :

Gr. 0,2310 dell' acido fondente a 183°, diedero alla combustione gr. 0,3458 di anidride carbonica e gr. 0,1091 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_4H_6O_4$
C	40,82	40,67
H	5,23	5,08

La reazione coi sali ferrici confermò trattarsi di acido succinico; noto che si ebbe poi anche dell'acido liquido inalterato.

Il fatto che tanto l' acido solido quanto il liquido danno come prodotto principale dell'ossidazione, nelle condízioni dette, l' acido succinico mostra come per questa via non si possa arrivare a distinzioni nella loro costituzione. Evidentemente l' azione dell' ossidante si compie in entrambi gli acidi nello stesso modo, essa cioè si porta sul carbonio metilato al carbossile, come si vede dallo schema :

Anidride dell'acido solido.

Vista l'anidride che Manasse e Rupe ottennero coll'acido β-metiladipico ([1]) provai se anche l' acido α-metiladipico fosse capace di darla. Trattai gr. 4,4 di acido solido con 10 cc. di cloruro di acetile a bagno di acqua; si svolsero abbondanti fumi di acido cloridrico, scacciai per distillazione a bagno di acqua l' eccesso di cloruro di acetile, tenni per tre giorni il residuo nel vuoto su ossido di calcio, e poi lo distillai nel vuoto. Alla pressione di 22 mm. passa tra 220-224^0 un liquido che fu da me sulle prime ritenuto per l'anidride cercata perchè non si sciogliev a nell' acqua, ma bisognava scaldare a bagno maria per avere la soluzione completa e la ripristinazione dell' acido. La combustione ed altri criteri mi persuasero che il prodotto da me ottenuto non era l'anidride cercata.

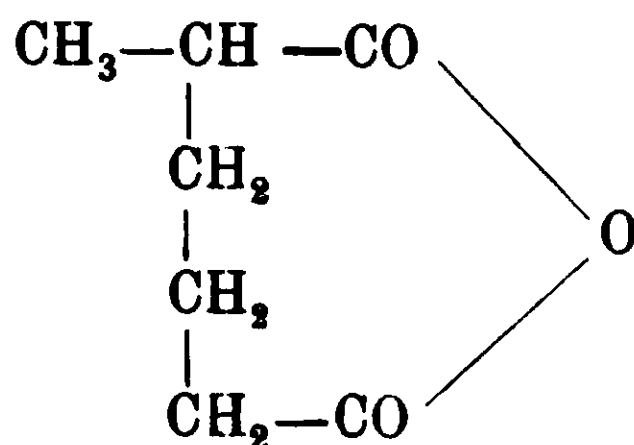
Gr. 0,2765 del prodotto distillato diedero alla combustione gr. 0,5674 di anidride carbonica e gr. 0,1832 di acqua, quindi :

	trovato	calcolato per $C_7O_3H_{10}$
C	55,95	59,15
H	7,34	7,04

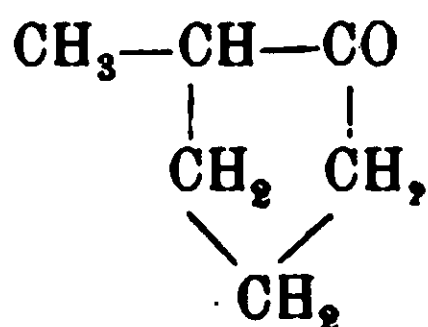
([1]) Berichte XXVII, 1819.

La mancanza in carbonio potevasi spiegare ammettendo che l'acido non si fosse totalmente convertito in anidride. In una comqustione del prodotto avuto con una seconda preparazione condotta in condizioni un po' diverse, ottenni pel prodotto distillato nel vuoto

C= 63,53
H= 8,24

In questa seconda preparazione mi accorsi che quando distillavo nel vuoto il prodotto tenuto prima sull' ossido di calcio, si aveva un abbondante sviluppo di gas che potei caratterizzare per anidride carbonica. Mi accorsi pure che il prodotto della distillazione trattato con acqua a freddo non solo non si scioglieva totalmente, ma la parte che sulle prime rimaneva indisciolta poteva soggiornare inalterata per un tempo indeterminato in contatto dell'acqua, cosa questa contraria al modo di comportarsi delle anidridi di acidi bibasici a catena aperta e superiore ai cinque atomi di carbonio. La parte rimasta indisciolta aveva poi un odore forte, fresco, ricordante quello della menta, odore che nessuno degli acidi o delle anidridi di questo gruppo possiede. Finalmente dall' avere preso una porzione pesata del distillato che io ritenevo contenesse l'anidride dell' acido α-metiladipico, dall' averla trattata con acqua a bagno maria sino a completa soluzione, scacciata l'acqua prima a bagno maria e poi nel vuoto su acido solforico, e dall'aver trovato per residuo un peso inferiore a quello impiegato, potei dedurre che la parte che non si scioglie nell' acqua immediatamente era stata trascinata dal vapor di acqua anzichè combinarsi con una molecola di acqua. Tutti questi fatti mi indussero ammettere che per l'azione del cloruro di acetile sull'acido α-metiladipico si fosse formata parzialmente l'anidride, la quale, avendo la costituzione

cioè di un nucleo eterociclico a sette atomi di carbonio, non re-

sistesse alla distillazione, ma si decomponesse per tale operazione in un metilpentametilenchetone

$$
\begin{array}{c}
CH_3-CH-CO \\
\quad | \qquad | \\
\quad CH_2 \;\; CH_2 \\
\quad \diagdown \; \diagup \\
\quad CH_2
\end{array}
$$

ed in anidride carbonica che si svolgeva. In un lavoro che prossimamente pubblicherò mostrerò la verità di queste deduzioni.

Anidride dell' acido liquido.

Già ho detto che quest'acido dà parzialmente l'anidride quando lo si distilla nel vuoto; della formazione dell'anidride mi sono pure valso per separarlo dall' acido α-metiladipico. Quest' anidride presenta nulla di speciale essendo liquida, si cercò pertanto di convertirla nell'anilo-acido e nell'anilide sperando di arrivare per tal mezzo a composti atti a ben caratterizzare l'acido in questione.

Aggiungendo alla soluzione in benzina dell' anidride una soluzione, pure in benzina, di anilina si ha un' elevazione di temperatura, e distillando la benzina si ottiene un residuo che non cristallizza anche dopo averlo lavato con acqua acida per acido cloridrico. Il residuo sciolto nell'idrato sodico e riprecipitato con acido cloridrico lasciò un olio vischioso, leggermente colorato in bruno che rimase liquido anche dopo avere soggiornato tre mesi nel vuoto su acido solforico. Feci su quest'olio una determinazione di azoto: Gr. 0,4695 dell'olio, lasciato per 15 giorni su acido solforico, diedero gr. 0,0249 di azoto, quindi :

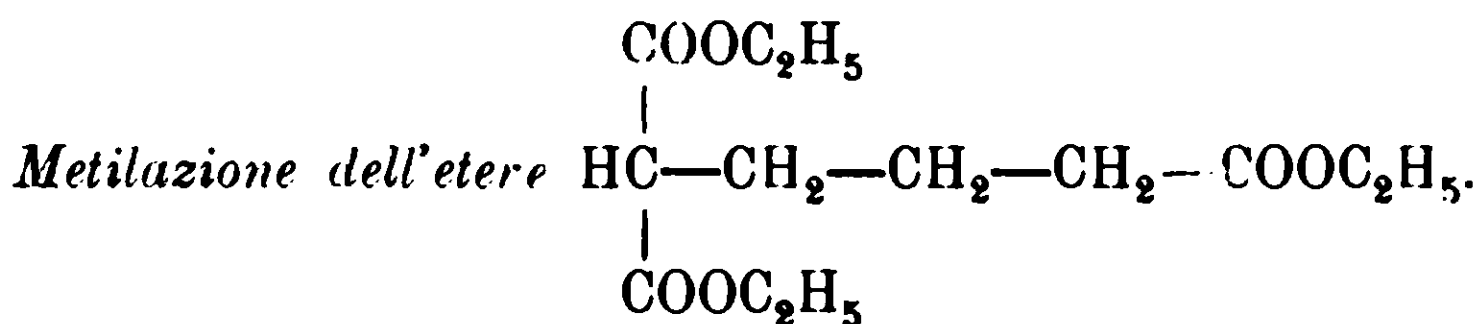
	trovato	calcolato per $C_{13}O_3H_{17}N$
N	5,30	5,96

Le difficoltà che si presentano per purificare un composto del genere di quello analizzato, e sopratutto le difficoltà di scacciare completamente l'acqua danno ragione dei risultati di questa analisi. Essa però mi pare sufficiente per mostrare che l'olio descritto è veramente l'anilo-acido cercato.

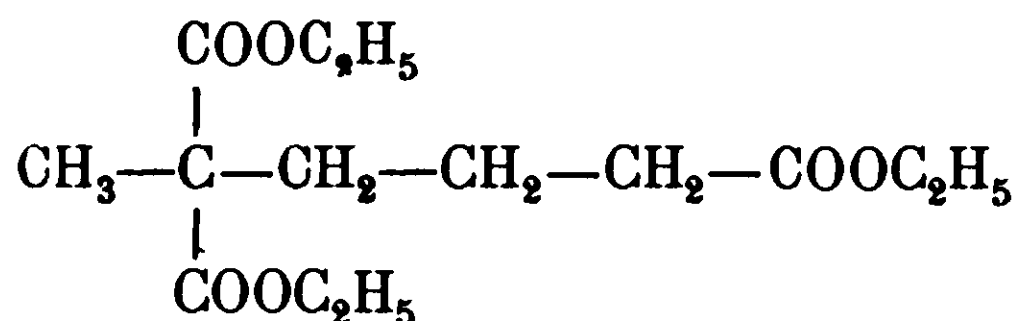
Riscaldando gr. 0,7 di questo anilo-acido nel vuoto notai sviluppo di acqua; spingendo la temperatura, vicino ai 200° distillò un olio molto vischioso, solubile nell' alcool, insolubile nell' acqua e nell'idrato sodico. Nel vuoto esso non solidificò; sciolto nell'alcool e riprecipitatolo con acqua non riuscii neppure ad averlo sodico. Il fatto che l'anilo-acido dà acqua pel riscaldamento e che il prodotto distillato non è più solubile nell'idrato sodico, mostrano come esso si sia convertito nell'anilide; sgraziatamente però anche questa, al pari dell'anilo-acido, non prosenta proprietà atte a caratterizzare l'acido liquido essendo un sciroppo incristallizzabile.

Finora mostrai che per l'azione dell' etere metilmalonico sull'etere γ-clorobutirrico si può arrivare a due acidi di cui uno solido e caratterizzato per l' α-metiladipico, l' altro liquido che prende origine per uno spostamento molecolare durante la reazione e che supposizioni varie mi indussero a qualificare per l' acido αβ-dimetilglutarico. Esporrò ora altre esperienze istituite tanto per vedere in quali condizioni si compie lo spostamento molecolare accennato, quanto per potere con sicurezza stabilire la formola di costituzione dell'acido liquido.

Nella prima parte di questa memoria ho provato che quando sull' etere malonico si fa agire l' etere γ-clorobutirrico si arriva alla formazione di un solo etere di acido tribasico, e per conseguenza anche alla formazione di un solo acido bibasico. L' etere γ-clorobutirrico in queste condizioni si comporta *solo* come un composto γ-alogenato, e *non parzialmente* anche quale composto β-alogenato come pare faccia nella reazione coll' etere metilmalonico. Appare pertanto evidente l' influenza del metile dell' etere metilmalonico sulla produzione dello spostamento molecolare che origina l' acido alchilglutarico, influenza che si può mettere in evidenza perchè condensando prima l'etere malonico coll'etere γ-clorobutirrico e metilando poi l'etere unico risultante, si giunge pure ad un unico etere di acido tribasico che fornisce in definitiva un solo acido bibasico, l'acido α-metiladipico.

$$\begin{array}{l} \quad COOC_2H_5 \\ \quad | \\ \textit{Metilazione dell'etere}\ HC—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5. \\ \quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

In un matraccio unito ad un refrigerante a ricadere si mettono 28 gr. dell'etere, si aggiungono 60 gr. di alcool assoluto, e gr. 2,30 di sodio a piccoli pezzetti; dopo raffreddamento si introducono a goccia a goccia gr. 14,5 di joduro di metile, si agita e si fa bollire a ricadere per circa quattro ore. Scacciato per distillazione il joduro di metile che non ha reagito e l'alcool, si riprende con acqua e si estrae con etere l'olio che si separa. Il residuo dell'evaporazione dell'etere distillato nel vuoto dà 18,4 gr. di un olio incoloro che passa tra 170-195° alla pressione di 21 mm.; questo rettificato passa quasi interamente tra 182-185° alla pressione di 22 mm.

La combustione mostra che il prodotto ottenuto possiede la composizione rispondente alla formola:

$$\begin{array}{l} \quad\quad COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ CH_3—C—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{array}$$

e che quindi la metilazione ha avuto luogo:

Gr. 0,2147 dell'etere diedero gr. 0,4562 di anidride carbonica e gr. 0,1600 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{24}O_6$
C	57,94	58,33
H	8,28	8,33

mentre l'etere tribasico non metilato $C_{13}H_{22}O_6$ avrebbe la composizione centesimale

$$C = 56,93$$
$$H = 8,03$$

L'etere si saponifica con potassa alcoolica come fu già descritto per gli analoghi composti; anche qui il rendimento è pressochè

teorico. Scacciando l'alcool in corrente di anidride carbonica, acidificando con acido cloridrico, estraendo con etere privo di alcool, si ha per evaporazione dell' etere un acido tribasico che solidifica a differenza di quello al quale si perviene per la condensazione dell'etere metilmalonico coll'etere γ-clorobutirrico. Esso riscaldato a bagno maria dà sviluppo di anidride carbonica; lo convertii nell'acido bibasico distillandolo nel vuoto. Alla pressione di 28 mm. passa tra 216-220° un liquido che pel raffreddamento si solidifica interamente. Non si ha più dunque per l' acido bibasico una miscela con una parte liquida.

L' acido bibasico sciolto nell' acqua per evaporazione di questa nel vuoto comincia a deporre cristalli prima che la soluzione arrivi a quel grado di concentrazione (molto forte) da cui si depone l'acido α-metiladipico. Questi primi cristalli, raccolti ed asciugati tra carta, fondevano tra 138-143°; erano evidentemente costituiti da acido adipico la cui presenza si spiega colla non completa metilazione dell'etere tribasico punto di partenza; la troppo piccola quantità non mi permise di farne una combustione. Dopo la separazione dell' acido adipico la soluzione si concentrò in un acido che alla terza cristallizzazione fondeva tra 62-63° e che portando era acido α-metiladipico come del resto lo mostra anche la seguente combustione :

Gr. 0,2311 dell' acido diedero gr. 0,4473 di anidride carbonica e gr. 0,1574 di acqua, quindi :

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,79	52,50
H	7,57	7,50

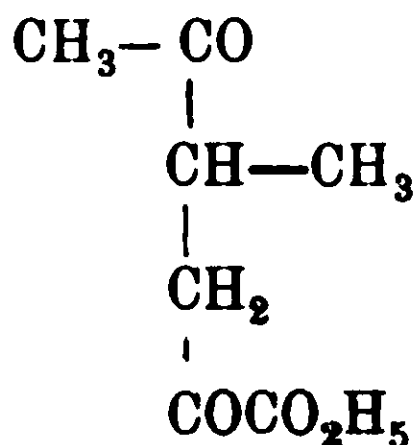
Il questa sintesi non si ha traccia dell'acido liquido isomero all'α-metiladipico. Si resta pertanto autorizzati ad ammettere che lo spostamento molecolare che avviene nella reazione tra l'etere metilmalonico e l'etere γ-clorobutirrico sia prodotto unicamente dal metile saldato all'etere malonico.

Sintesi dell'acido αβ-dimetilglutarico.

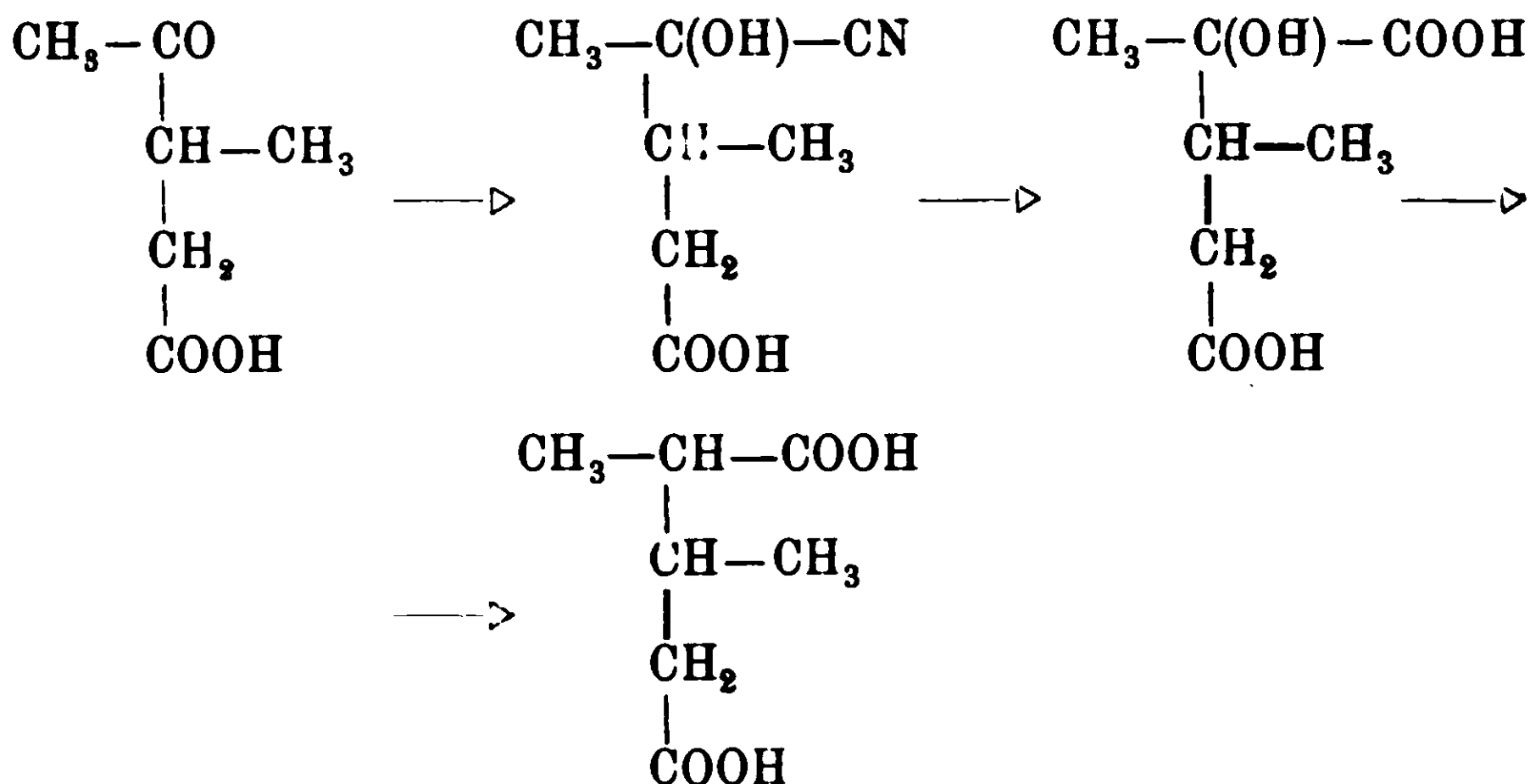
Non mi rimane ora che stabilire con sicurezza la formola di costituzione dell' acido liquido da me caratterizzato come acido

αβ-dimetilglutarico. Si arriva a questo facendo la sintesi dell'acido αβ-dimetilglutarico, non ancora conosciuto, con un metodo diverso da quello che mi condusse a trovarlo e per di più tale da non poter lasciar dubbi sulla costituzione sua.

Punto di partenza fu l'etere dell'acido β-metillevulinico

$$\begin{array}{l} CH_3-CO \\ \qquad\ | \\ \qquad\ CH-CH_3 \\ \qquad\ | \\ \qquad\ CH_2 \\ \qquad\ | \\ \qquad\ COCO_2H_5 \end{array}$$

le trasformazioni delle quali mi servii appaiono dal seguente specchietto :

$$\begin{array}{l} CH_3-CO \\ \quad | \\ \quad CH-CH_3 \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ \quad COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-C(OH)-CN \\ \qquad | \\ \qquad CH-CH_3 \\ \qquad | \\ \qquad CH_2 \\ \qquad | \\ \qquad COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-C(OH)-COOH \\ \qquad | \\ \qquad CH-CH_3 \\ \qquad | \\ \qquad CH_2 \\ \qquad | \\ \qquad COOH \end{array} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH_3-CH-COOH \\ \qquad | \\ \qquad CH-CH_3 \\ \qquad | \\ \qquad CH_2 \\ \qquad | \\ \qquad COOH \end{array}$$

L'etere dell'acido β-metillevulinico fu preparato metilando il prodotto di condensazione dell'etere acetacetico coll'etere cloroacetico e successivamente idrolizzando con una soluzione di acido cloridrico seguendo le norme prescritte da Bischoff, da Bischoff e Rach, da Fittig [1].

A 20 gr. di etere metillevulinico, posti in una robusta boccia, si aggiungono gr. 8,3 di cianuro potassico, e nella miscela raffreddata con ghiaccio si lasciano cadere a goccia a goccia cc. 24 di

[1] Bischoff e Rach, Annalen vol. **204**, pag. 36. — Fittig, Annalen vol. **216**, p. 36.— Bischoff, Annalen vol. **206**, pag. 331.

acido cloridrico. Si chiude la boccia e la si tiene agitata, mediante una turbina, per 24 ore, dopo di che con acqua si separa un olio che dall' odore rammenta i nitrili. Questo nitrile viene senz' altro saponificato con alcool ed acido cloridrico gassoso. Mediante distillazione si scaccia il più possibilmente l' alcool, si riprende il residuo con acqua e si estrae con etere. Evaporando l' etere si ottengono gr. 14 di un olio che corrisponderebbe all' etere dell'acido $\alpha\beta$-dimetil-α-ossiglutarico.

Non studiai particolarmente nè questo etere, nè l' acido corrispondente, ma passai addirittura all'acido dimetilglutarico facendo bollire l'olio così ottenuto per 6 ore con un volume triplo di acido jodidrico bollente a 127°. Estraendo con etere privo di alcool ed evaporando l'etere ebbi per residuo l'acido cercato.

L'acido si presenta come un liquido sciropposo leggermente tinto in bruno. Nel vuoto su acido solforico dopo due giorni cominciò a depositare dei minuti cristalli; la quantità di questi, molto piccola relativamente a tutto l'acido non aumentò dopo circa 12 giorni; la massa si mantenne prevalentemente liquida. Dopo avere per un mese tenuto il tutto su acido solforico nel vuoto separai la parte solida dalla liquida mediante filtrazione sotto pressione.

La parte solida cristallizza bene dalla benzina a caldo; dopo due cristallizzazioni ebbi un acido fondente a 97° e che la combustione rivelò essere acido glutarico. Infatti:

Gr. 0,2523 di acido fondente a 97° diedero gr. 0,4185 di anidride carbonica e gr. 0,1443 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_5H_8O_4$
C	45,22	45,45
H	6,38	6,06

Quando si cominciarono a deporre dei cristalli nel seno della massa sciropposa io sulle prime credetti dovessero essere di acido α-metilglutarico fondente a 76° e li attribuii al fatto che, come osserva Fittig [1], è molto difficile la metilazione completa dell'etere acetosuccinico di cui mi servii per la preparazione dell' etere metillevulinico. La presenza dell' acido glutarico al presente non la saprei attribuire che ai prodotti di decomposizione che si hanno

[1] Annalen vol. 216, pag. 36.

distillando l'etere metillevulinico, prodotti di cui alcuni furono pure segnalati per l'etere levulinico da Wolff [1].

L'acido liquido distillato nel vuoto passa verso 200°, è impossibile fissare bene la temperatura di ebollizione perchè in questa operazione l'acido si trasforma parzialmente in anidride. Colla distillazione non riuscii a decolorarlo; lo si può decolorare invece convertendolo in sale potassico, facendo bollire la soluzione di questo per varie ore con nero animale, ripristinando l'acido ed estraendolo con etere privo di alcool. L'acido così depurato lasciato nel vuoto prima su paraffina, e poi su acido solforico non cristallizzò neppure dopo 35 giorni; si scioglie, meglio, si mescola coi principali solventi organici; la combustione rivelò che esso ha la composizione di un acido dimetilglutarico, $C_7H_{12}O_4$, infatti:

Gr. 0,3649 dell'acido diedero gr. 0,6978 di anidride carbonica e gr. 0,2661 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_7H_{12}O_4$
C	52,15	52,50
H	7,83	7,50

Trattando la soluzione acquosa dell'acido con latte di calce nel solito modo per preparare il sale di calcio ed evaporando la soluzione di questo si arriva ad una massa gommosa suscettibile di cristallizzare quando la si lasci a lungo in un essiccatore.

Il *sale di argento* fu preparato precipitando a caldo la soluzione del sale di calcio con nitrato di argento. È un precipitato cristallino, bianco sporco, un po' solubile nell'acqua bollente.

Gr. 0,2590 di questo sale calcinati lasciarono per residuo gr. 0,1500 di argento, quindi:

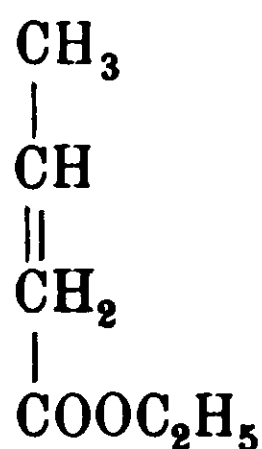
	trovato	calcolato per $C_7H_{10}O_4Ag_2$
Ag	57,91	57,75

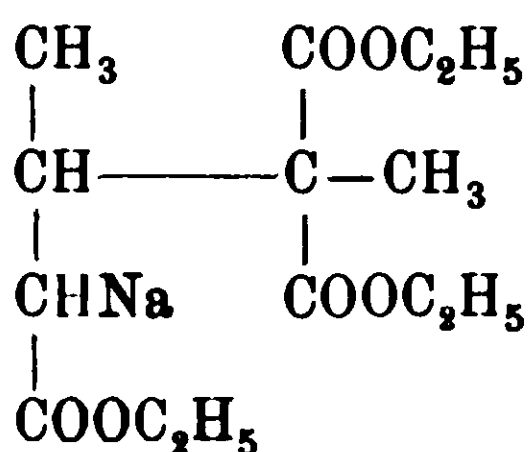
Come già fu osservato l'acido per la distillazione nel vuoto si converte parzialmente in anidride. Questa anidride si ottiene abbastanza facilmente con cloruro di acetile; è liquida, in contatto dell'acqua ripristina presto l'acido. Anche l'anilo-acido non si so-

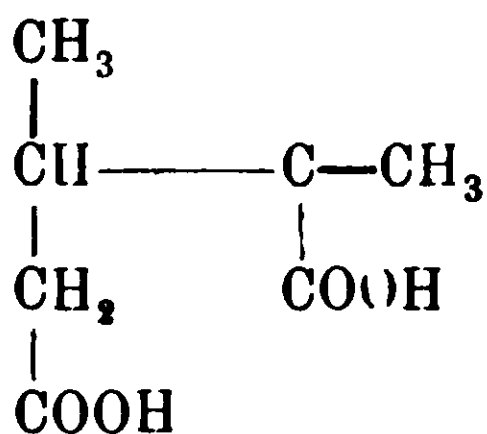
[1] Annalen, vol. 229, pag. 249.

lidifica per un lungo soggiorno nel vuoto su acido solforico ; esso riscaldato per pochi minuti verso 200° dà dell'acqua e distilla un liquido oleoso che evidentemente costituisce l' anilide dell' acido dimetilglutarico. Non mi riuscii di solidificare neppure quest'anilide facendola depositare da vari solventi.

Un esame comparativo dei due acidi ottenuti l' uno sinteticamente nel modo sopra descritto, l'altro risultante dall'azione dell'etere γ-clorobutirrico sull'etere sodio-metilmalonico ha dimostrato la loro identità. Questa identità, insieme a tutti i fatti esposti finora confermano la fatta supposizione che, per uno spostamento molecolare, l'etere γ-clorobutirrico si comporti parzialmente da composto β-alogenato. Volendo spiegare la formazione dell'acido αβ-dimetilglutarico si potrebbe supporre che in una prima fase della reazione l'etere γ-clorobutirrico, perdendo acido cloridrico, si trasformasse nell'etere

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
CH \\
\| \\
CH_2 \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
$$

metilacrilico, il quale in una seconda fase si sommerebbe col composto sodico dell'etere dell'acido metilmalonico originando il corpo:

$$
\begin{array}{lll}
CH_3 & & COOC_2H_5 \\
| & & | \\
CH & \text{———} & C-CH_3 \\
| & & | \\
CHNa & & COOC_2H_5 \\
| & & \\
COOC_2H_5 & &
\end{array}
$$

che pei successivi trattamenti originerebbe l' acido αβ-dimetilglutarico.

$$
\begin{array}{lll}
CH_3 & & \\
| & & \\
CH & \text{———} & C-CH_3 \\
| & & | \\
CH_2 & & COOH \\
| & & \\
COOH & &
\end{array}
$$

Un tale spostamento molecolare non avviene quando si fa la reazione coll'etere dell'acido malonico. Tutte queste deduzioni sono confermate dallo studio della reazione tra l'etere etilmalonico e l'etere γ-clorobutirrico.

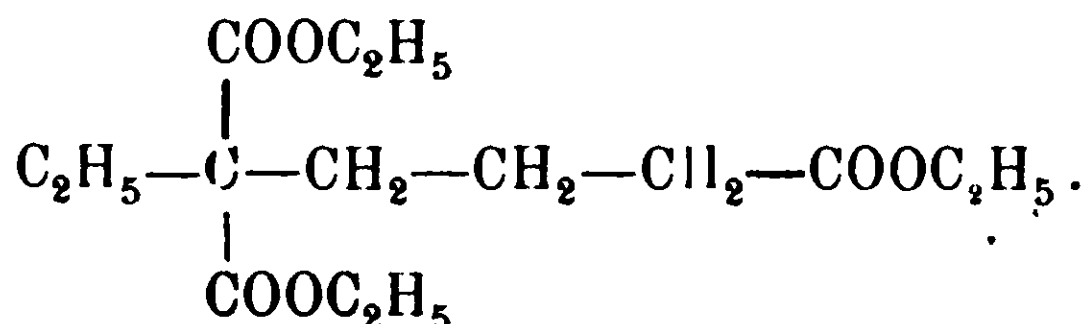
III. Azione dell'etere dell'acido etilmalonioo sull'etere dell'acido γ-clorobutirrico.

Come già si è avvertito per l'etere metilmalonico si può avere il prodotto di condensazione dell'etilmalonico coll'etere γ-clorobutirrico. o facendo agire l'etere etilmalonico puro sull'etere γ-clorobutirrico, oppure partendo dall'etere malonico, etilandolo e nel liquido contenente il prodotto della reazione far avvenire la combinazione coll'etere γ-clorobutirrico. In entrambi i casi si ha quasi lo stesso rendimento. Impiegando dei vari corpi reagenti quantità corrispondenti a gr. 3,6 di sodio, e seguendo le precise norme descritte per la reazione dell'etere metilmalonico, si arrivano a separare gr. 15 di un olio bollente sopra 170° (nel vuoto). Rettificandolo passa quasi tutto tra 205-208° alla pressione di 35 mm. La combustione diede:

Gr. 0,3188 di etere diedero gr. 0,6871 di anidride carbonica e gr. 0,2406 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{26}O_6$
C	58,80	59,60
H	8,37	8,69

L'olio corrisponderebbe dunque alla formola dell'etere dell'acido tribasico

$$C_2H_5-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_2-COOC_2H_5.$$

La saponificazione di quest'etere fatta con potassa alcoolica nel modo già descritto, mi condusse ad un acido tribasico che nel vuoto su acido solforico rimase liquido; esso scaldato a 100° comincia a perdere anidride carbonica; fu convertito nel corrispondente acido bibasico mediante la distillazione nel vuoto.

L' acido bibasico, decolorato per ebollizione del suo sale sodico con nero animale, tenuto in un essiccatore lascia nei primi giorni depositare dei cristalli che separati per mezzo di filtrazione sotto pressione, furono riconosciuti pel punto di fusione (147^0) e per combustione essere di acido adipico. Dopo la separazione di questi cristalli l'acido non diede più indizio di solidificare; costituisce un liquido solubile in ogni rapporto nell'acqua, benzina, etere acetico. La combustione mostrò che esso ha veramente la composizione di un acido etiladipico, $C_8H_{14}O_4$:

Gr. 0,2605 di acido bibasico diede gr. 0,5239 di anidride carbonica e gr. 0,1876 di acqua, quindi :

	trovato	calcolato per $C^8H_{14}O_4$
C	54,85	55;17
H	8,00	8,05

Il *sale di argento* ottenuto precipitando il sale sodico con nitrato di argento conferma questa formola :

Gr. 0,1286 del sale di argento essiccato a 100^0 lasciarono per calcinazione gr. 0,0717 di argento, quindi :

	trovato	calcolato per $C_8H_{12}O_4Ag_2$
Ag	55,75	55,66

Il sale di calcio è solubilissimo nell'acqua.

Separazione di due acidi isomeri.

Persuaso che l'etere etilmalonico non dovesse reagire coll' etere γ-clorobutirrico in modo diverso dall' etere metilmalonico e che quindi anche qui l'acido bibasico descritto dovesse risultare di una miscela di un acido adipico e di uno glutarico, non potendo separare questi due acidi colla cristallizzazione, pensai di ricorrere all'azione limitata dal cloruro di acetile. Operando come fu detto per la miscela ottenuta coll' etere metilmalonico giunsi ad avere varie porzioni di acido bibasico. Le prime di queste porzioni (dopo depnrazione) cristallizzavano, fondevano però male e molto basso (35-40^0), erano evidentemente formati dall'acido α-etiladipico, acido le cui proprietà studiai più esattamente su un campione più puro

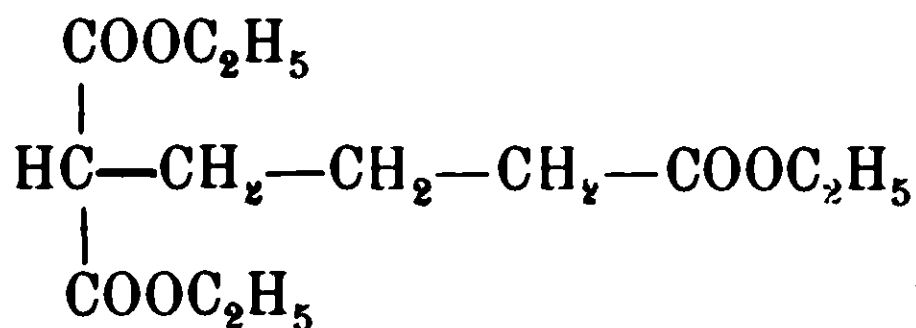
preparato nel modo che sotto dirò. L'ultima porzione non cristallizzò, essa aveva ancora la composizione $C_8H_{14}O_4$ di un acido etiladipico:

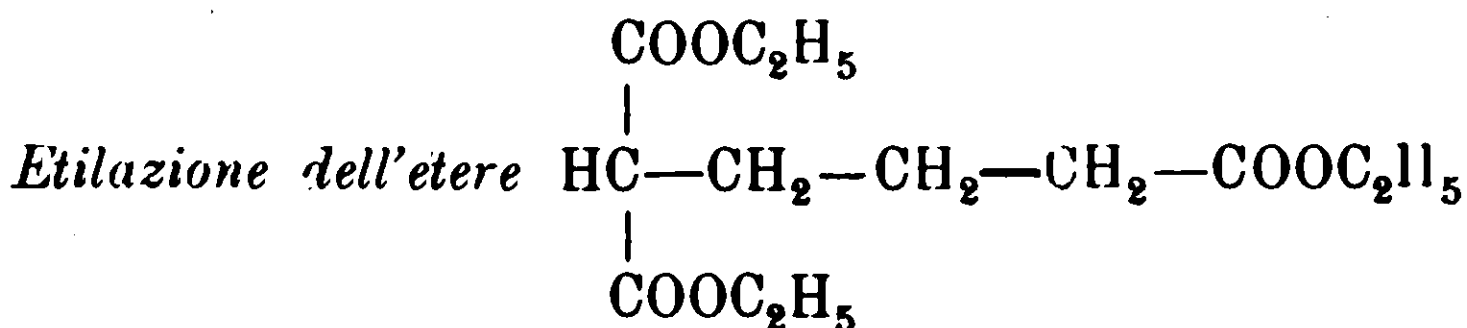
Gr. 0,2115 dell'acido liquido diedero alla combustione gr. 0,4297 di anidride carbonica e gr. 0,1543 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	54,95	55,17
H	8,11	8,05

Trattando tanto quest'acido liquido, come le prime porzioni che si solidificavano, con acido cloridrico in tubi chiusi a 180° non potei convertirli uno nell'altro; lo stesso risultato negativo ebbi trattandoli entrambi con cloruro di acetile; resta quindi escluso che essi siano due acidi stereoisomeri.

Dimostrai che anche in questa reazione la formazione di uno degli acidi va attribuita ad uno spostamento intramolecolare, prima preparando l'acido α-etiladipico per etilazione dell'etere

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \ | \\ HC—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5 \\ \ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

e poi confrontando il comportamento di questo acido e dell'acido liquido in alcune speciali reazioni.

Etilazione dell'etere $\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ \ | \\ HC—CH_2—CH_2—CH_2—COOC_2H_5 \\ \ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$

Partendo da 28,8 gr. dell'etere, 60 gr. di alcool, 2,4 gr. di sodio, e finalmente gr. 16,4 di joduro di etile si arriva, operando nel modo solito, a separare gr. 18,27 di un etere che alla pressione di 32 mm. bolle tra 194-196°. Esso ha una composizione rispondente alla formola $C_{15}H_{16}O_6$:

Gr. 0,2637 di etere diedero alla combustione gr. 0,5713 di anidride carbonica e gr. 0,2005 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{16}O_6$
C	59,10	59,60
H	8,45	8,69

La saponificazione dell'etere, al solito con potassa alcoolica, porta ad un acido tribasico che solidifica evaporando l' etere col quale lo si estrae; tale fatto mostra che il prodotto di questa reazione è diverso da quello della reazione tra etere etilmalonico ed etere γ-clorobutirrico. Distillando nel vuoto l' acido tribasico si ottiene un acido che non può essere che l'α-etiladipico.

La soluzione concentrata di questo acido (decolorata per ebollizione del sale sodico con nero animale) lasciata nel vuoto su acido solforico comincia a deporre una piccola quantità di cristalli che riconobbi essere di acido adipico e che facilmente separai. L'acido restante distilla a 225-226° alla pressione di 20 mm.; solidifica interamente, scacciando l'acqua, da una soluzione acquosa; è molto difficile avere la solidificazione da soluzioni in etere acetico o benzina. Dopo varie cristallizzazioni dall'acqua venni ad un prodotto che fondeva tra 46-49°; non mi fu possibile restringere di più questo limite di temperatura. La combustione mostra che esso è acido etiladipico:

Gr. 0,2190 di acido diedero gr. ,4422 di anidride carbonica e gr. 0,1566 di acqua, quindi:

	trovato	calcolato per $C_8H_{14}O_4$
C	55,10	55,17
H	7,95	8,05

Il sale di calcio è solubilissimo nell'acqua.

Ossidazione dell'acido α-etiladipico.

Fu fatta colla quantità di acido cromico necessaria per ossidare due metili. Si fecero bollire per 26 ore a ricadere gr. 2 di acido insieme a gr. 6,9 di bicromato potassico, gr. 10 di acido solforico, e gr. 34 di acqua. Il residuo dell'estratto etereo cristallizzato dall'etere acetico dà in parte l'acido primitivo, ed in parte un acido fondente a 181°.

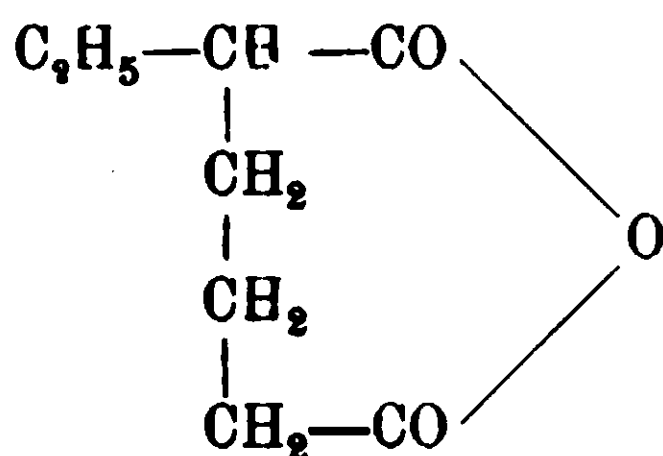
Gr. 0,1940 dell' acido fondente a 181° diedero alla combustione gr. 0,2909 di anidride carbonica, e gr. 0,0854 di acqua, quindi:

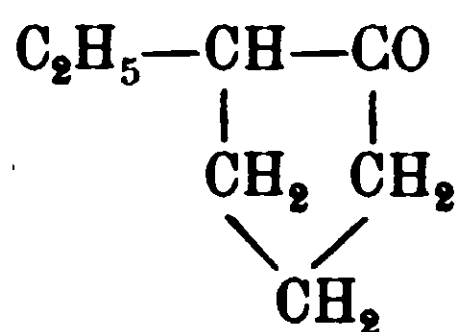
	trovato	calcolato per $C_4H_6O_4$
C	40,91	40.67
H	5,41	5,08

Si tratta dunque di acido succinico.

Anidride dell'acido α-etiladipico.

Trattando l'acido con cloruro di acetile a caldo e distillando in seguito nel vuoto si ha sviluppo di anidride carbonica; il prodotto della distillazione non si scioglie nell' acqua, è volatile col vapor di acqua, ed è dotato di un odore acuto ricordante quello della menta. Anche qui l'anidride

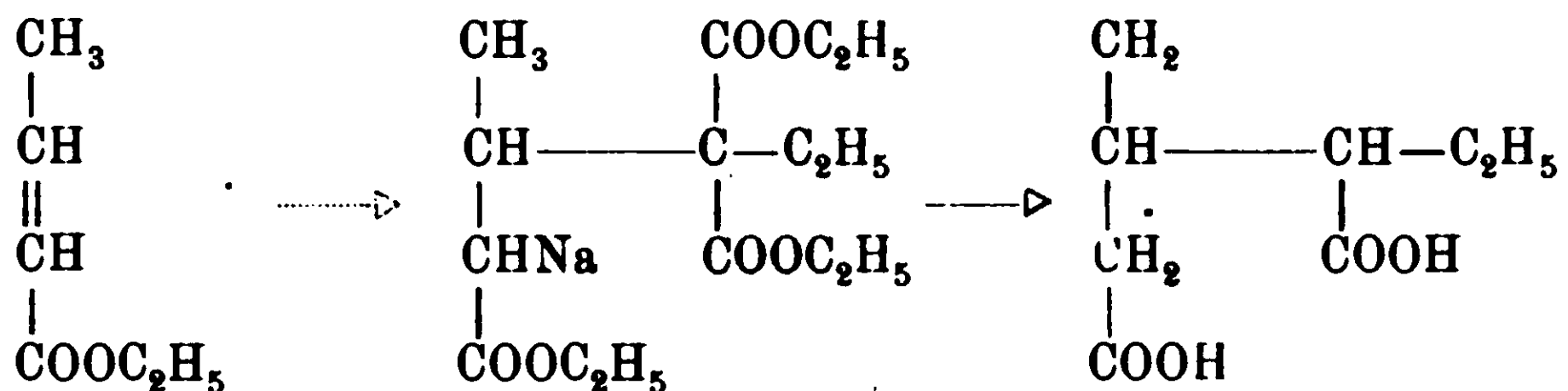
$$\begin{array}{l} C_2H_5-CH-CO \diagdown \\ \quad\quad\;\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \quad\quad\quad O \\ \quad\quad\;\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \\ \quad\quad\;\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2-CO \diagup \end{array}$$

che indubbiamente si è formata, si è decomposta dando un etil-pentametilenchetone

$$\begin{array}{l} C_2H_5-CH-CO \\ \quad\quad\;\;\; | \quad\quad | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \;\; CH_2 \\ \quad\quad\;\;\; \diagdown \;\; \diagup \\ \quad\quad\quad\; CH_2 \end{array}$$

Questu fatto lo dimostrerò, come già dissi per l'acido α-metiladipico, in uu prossimo lavoro.

Anidride dell' acido liquido che accompagna l' acido α-etiladipico.

Non mi riuscì di averla cristallizzata; l'anilo acido rimase liquido e così pure l' anilide, dei quali potei constatare il primo per la solubilità sua nell'idrato sodico, la seconda perche ivi insolubile.

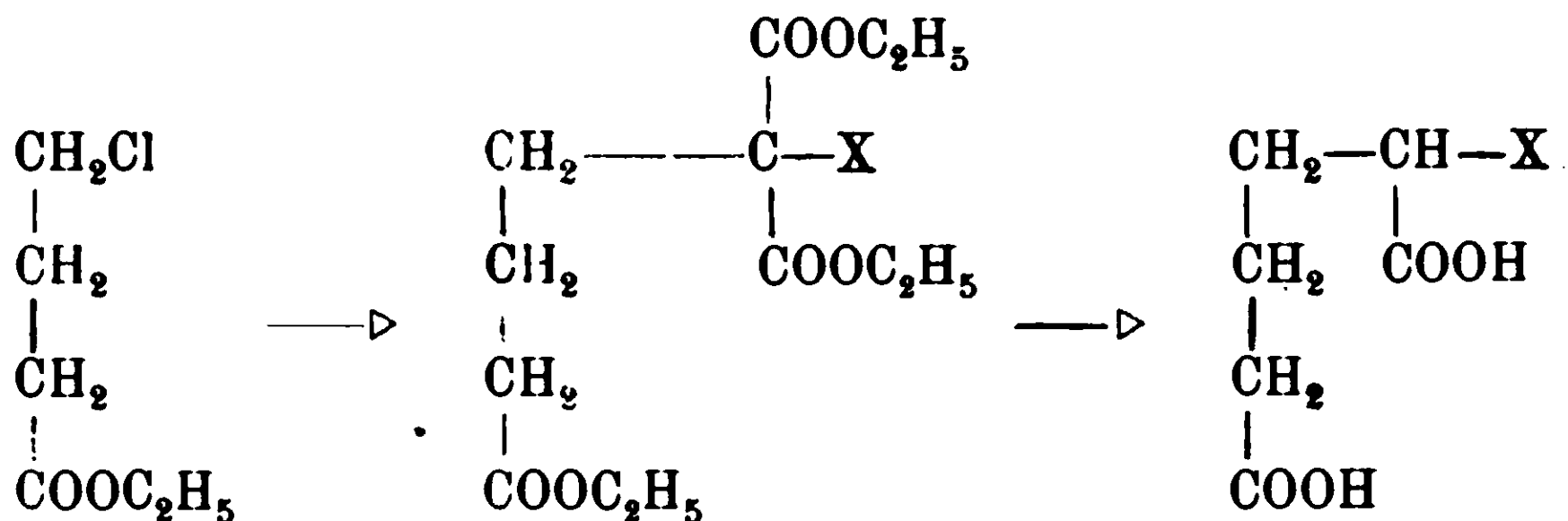
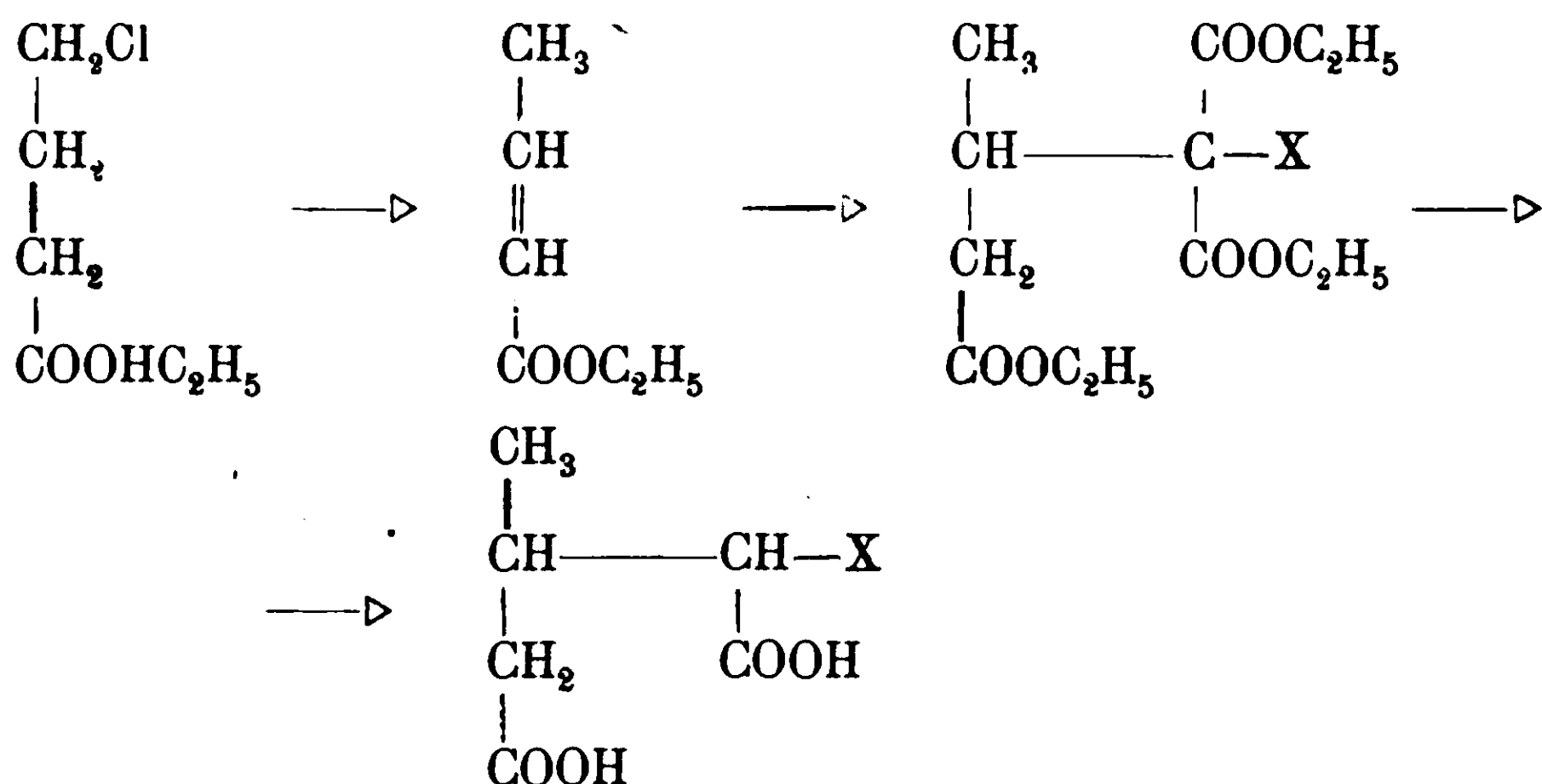
La costituzione di quest' acido liquido si può spiegare ammettendo che l'etere etilmalonico si comporti come l'etere metilmalonico, ammettendo cioè che in una prima fase dalla reazione l'etere γ-clorobutirrico dia etere metilacrilico perdendo acido cloridrico, e che poi si abbia:

$$
\begin{array}{l}
CH_3 \\
| \\
CH \\
\| \\
CH \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
\quad \dashrightarrow \quad
\begin{array}{llll}
CH_3 & & COOC_2H_5 & \\
| & & | & \\
CH & \text{——} & C & -C_2H_5 \\
| & & | & \\
CHNa & & COOC_2H_5 & \\
| & & & \\
COOC_2H_5 & & &
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{llll}
CH_2 & & & \\
| & & & \\
CH & \text{——} & CH & -C_2H_5 \\
| & & | & \\
CH_2 & & COOH & \\
| & & & \\
COOH & & &
\end{array}
$$

L'acido liquido sarebbe dunque l' acido α-etil-β-metilglutarico. Anche in questa reazione è lecito dunque concludere che l' etere γ-clorobutirrico si comporta parzialmente come derivato β-alogenato.

Conclusioni.

1° Quando l'etere γ-clorobutirrico reagisce coll'etere dell'acido malonico si ha formazione di un solo etere tribasico che conduce unicamente all'acido adipico.

2° Se sull'etere γ-clorobutirrico si fa invece reagire l'etere di un acido alchilmalonico, la reazione può contemporaneamente andare in due sensi. Si può avere:

$$
\begin{array}{l}
CH_2Cl \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{llll}
 & & COOC_2H_5 & \\
 & & | & \\
CH_2 & \text{——} & C & -X \\
| & & | & \\
CH_2 & & COOC_2H_5 & \\
| & & & \\
CH_2 & & & \\
| & & & \\
COOC_2H_5 & & &
\end{array}
\quad \longrightarrow \quad
\begin{array}{lll}
CH_2 & -CH & -X \\
| & \;| & \\
CH_2 & COOH & \\
| & & \\
CH_2 & & \\
| & & \\
COOH & &
\end{array}
$$

cioè formazione di acido α-alchiladipico, e

cioè formazione di un acido α-alchil-β-metilglutarico. Il cloro dell'etere γ-clorobutirrico dunque solo quando reagisce con eteri di acidi alchilmalonici è parzialmente mobile.

3° Per gli acidi α-alchiladipici pare non esistano modificazioni stereoisomere.

4° Gli acidi α-alchiladipici trattati con cloruro di acetile danno delle anidridi, che per la distillazione nel vuoto cedono anidride carbonica e si trasformano in chetoni a nucleo.

5° Sottoponendo ad un'ossidazione limitata con acido cromico gli acidi α-alchiladipici danno acido succinico.

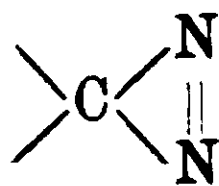
Roma. Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

Sopra il monochetazocanfadione;

nota di ENRICO RIMINI.

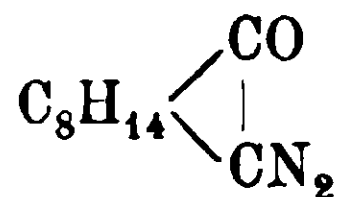
(*Giunta il 12 luglio 1896*).

Come è noto, i diazocomposti alifatici

$$>C\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}$$

nel mentre vengono facilmente decomposti dai reattivi acidi con sviluppo di tutto l'azoto, per azione dei bisolfiti alcalini, come ha

trovato von Pechmann, possono dare origine a prodotti di addizione, dai quali per scissione idrolitica si può ottenere con tutta facilità l'idrazina.

Per invito del dottor Angeli io ho esteso questa reazione al *monochetazocanfadione*

$$C_8H_{14}\langle \begin{matrix} CO \\ | \\ CN_2 \end{matrix}$$

che egli ha scoperto.

Ad 1 grammo di monochetazocanfadione finamente polverizzato, vengono aggiunti grammi 2 $^1/_2$ di una soluzione al 40 $^0/_0$ di solfito potassico.

Le quantità poste a reagire sono tali che ad ogni molecola del diazocomposto ne corrisponda una di solfito.

Si scalda alquanto la miscela con un bagno alla temperatura di 80-85^0 tenendo agitata la bevuta in cui avviene la reazione. Dopo poco tutta la massa è rappresa.

Allora, previo raffreddamento, si atempera ben bene con etere allo scopo di sciogliere il monochetazocanfadione rimasto inalterato, si decanta più volte l'etere di lavaggio, da ultimo si filtra e si lava di nuovo con etere sino a che il solvente non passi del tutto incoloro.

Si purifica il nuovo prodotto sciogliendolo nell' acqua, in cui è solubilissimo, e riprecipitandolo coll'alcool.

Si ottengono così splendide squamette di colore citrico, che già alla temperatura di 110^0, assumono un colore giallo intenso e che portata a 220^0 non fondono nè accennano a decomporsi.

La sostanza, ridotta a peso costante nel vuoto, all'analisi diede numeri che conducono alla formola più probabile :

$$C_{10}H_{15}N_2SO_4K + 2H_2O \ .$$

I. gr. 0,2103 di sostanza diedero ce. 15,5 di azoto misurati a 13^0,8 e 758 mm. di pressione.

II. gr. 0,2128 di sostanza diedero cc. 15,5 di azoto misurati a 12^0,3 e 759 mm. di pressione.

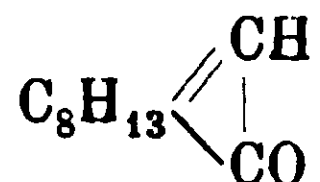
III. gr. 0,2018 di sostanza diedero gr. 0,1356 di solfato di bario.

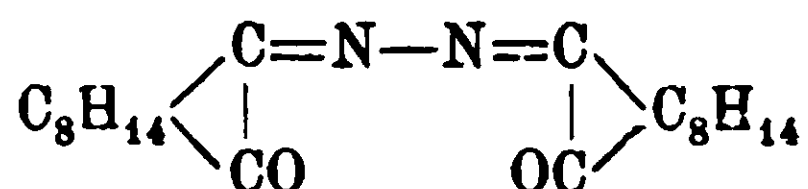
In 100 parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
N	8,61	8,62	—	8,64
S	—	—	9,26	9,87

Interessante è il comportamento della nuova sostanza rispetto agli acidi.

Come è noto, il monochetazocanfadione è poco stabile al calore ed eliminando in tutto od in parte l'azoto dà origine ad un miscuglio di sostanze da cui si possono isolare il *canfenone :*

$$C_8H_{13}\left\langle\begin{matrix} CH \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

e l'*azocanfanone* cui, come ebbe a dimostrare il dottor Angeli [1] spetta senza dubbio alcuno la formola di costituzione :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=N-N=C \\ |\qquad\qquad | \\ CO\qquad\quad OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

Or bene, a questo stesso prodotto si perviene bollendo a ricadere per pochissimo tempo il sale bisolfitico in parola con acido cloridrico diluito.

Si separa in tal modo un composto che purificato dall'alcool fonde esattamente a 222^0 e la determinazione dell'azoto conduce alla formola :

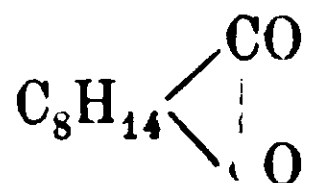
$$(C_{10}H_{14}NO)_2.$$

Gr. 0,0960 di sostanza diedero cc. 7 di azoto misurati a $14^0,3$ e 757 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	8,53	8,53

Se invece di trattare il sale nel modo ora descritto, lo si scalda in corrente di vapor acqueo assieme ad acido cloridrico concentrato, non tarda a separarsi nel palloncino l'azocanfenone che a poco a poco si decompone ed il vapore trasporta una sostanza di colore giallo intenso, sublimabile e che fonde a 198^0 [2]. Trattasi di *canfadione :*

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$$

prodotto per scissione idrolitica dell'azocanfanone.

Il liquido acido contiene cloridrato di idrazina.

Bologna, Giugno 1896.

(1) Gazz. chim. ital. XXIV, II, 319.

(2) Liebig's Annalen **274**, 88; **281**, 346. — Gazz. chim. ital. XXIV, 321.

Sopra un nuovo apiolo contenuto nell' Anethum graveolens Lin;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 26 giugno 1896*).

Per la cortesia della casa Schimmel & C.° di Lipsia abbiamo avuto occasione di esaminare nello scorso inverno la frazione superiore che si ricava nella rettificazione dell'olio d'aneto, la quale frazione ascende a circa al 30 per cento del distillato. L'olio era stato estratto dai semi dell'aneto indiano ([1]).

Il prodotto da noi studiato era un liquido oleoso (320 gr.), debolmente colorato in giallo, di un intenso odore di essenza di cumino; per separare le sostanze in esso contenute lo abbiamo sottoposto alla distillazione frazionata e non ci è stato difficile ottenere subito allo stato di sufficiente purezza il composto principale, che costituiva circa i due terzi del campione, che la casa Schimmel & C.° ci aveva gentilmente inviato.

A circa 11 mm. di pressione, la distillazione frazionata ci dette i seguenti propodotti :

Prima	frazione :	Raccolta	fino a. . . 120°—	gr. 90—	di odore cuminico intenso;
seconda	„ :	„	fra 120° e 140°—	gr. 32—	di odore assai meno marcato;
terza	„ :	„	fra 140° o 160°—	gr. 13—	
quarta	„ :	„	fra 160° e 162°—	gr. 180—	quasi inodora.

Le sostanze contenute nella prima frazione non vennero da noi ulteriormente studiate, le due porzioni intermedie contengono ancora in gran parte il prodotto che costituisce la parte principale della quarta frazione. Diremo subito che quest' ultima è formata quasi esclusivamente da un nuovo apiolo, che può esistere, come l'apiolo ordinario, in due forme isomere, l'allilica e la propenilica.

Come si vedrà da quanto esporremo nella presente Memoria, il nuovo apiolo deriva anch'esso dal fenolo tetratomico, che noi abbiamo chiamato *apionolo* ([2]) e differisce dall'apiolo ordinario pro-

([1]) Queste indicazioni le dobbiamo alla cortesia della casa Schimmel e C.°.

([2]) Gazz. chim. voi. XIX, pag. 113 e vol. XX, pag. 48.

babilmente soltanto per la posizione del metilene rispetto ai due gruppi ossimetilici.

Noi ci asteniamo dal proporre un nome speciale per designarlo e lo chiameremo semplicemente apiolo dell' aneto per distinguerlo da quello ordinario proveniente dal prezzemolo.

L'apiolo d'aneto.

La frazione suaccennata, che passa a 11 mm. fra 160-162°, dà subito per ulteriore rettificazione il nuovo apiolo allo stato di sufficiente purezza. Il suo punto di ebollizione a 11 mm. è a 162°, alla pressione ordinaria bolle, in fine con lieve decomposizione, a 285°.

L'analisi dette numeri che conducono alla formola:

$$C_{12}H_{14}O_4;$$

I. 0,2530 gr. di sostanza dettero 0,5988 gr. di CO_2 e 0,1432 gr. di H_2O.

II. 0,2476 gr. di sostanza dettero 0,5867 gr. di CO_2 e 0,1392 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	64,55	64,62	64,86
H	6,29	6,24	6,30,

la quale formola venne confermata dalla determinazione dell'ossimetile col metodo di Zeisel. Il nuovo apiolo contiene come quello ordinario due di questi gruppi.

0,4412 gr. di sostanza dettero 0,9095 gr. di AgJ.

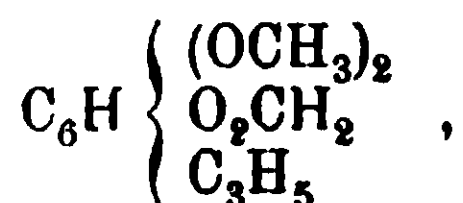
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	27,19	27,93

L'apiolo dell'aneto è, a differenza, dell'apiolo ordinario, un liquido denso, oleoso, che noi almeno non abbiamo potuto ottenere allo stato solido. È quasi privo di odore. Nell'acqua è quasi insolubile,

si scioglie invece in tutti gli ordinari solventi organici; gli alcali acquosi non lo attaccano, l'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione rossa intensa, che scaldando perde la purezza di tinta; per trattamento con acqua si ottiene un precipitato brunastro.

La formola suindicata corrisponde alla costituzione:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ O_2CH_2 \\ C_3H_5 \end{array} \right. ,$$

che, come si vedrà, è propria anche all'apiolo dell'aneto, in esso il gruppo „ C_3H_5 „ è contenuto in forma *allilica*:

$$-CH_2-CH = CH_2 .$$

Composto bromurato. — Trattando una soluzione dell'apiolo in acido acetico glaciale con bromo, questo viene da prima rapidamente assorbito senza svolgimento di acido bromidrico, in fine poi, quando il liquido incomincia a riscaldarsi, si nota un debole sviluppo di questo gaz e ben presto si arriva al punto in cui il bromo rimane in eccesso. Versando ora la soluzione acetica nell'acqua si ottiene un liquido emulsionato, che però dopo qualche tempo si solidifica. Il prodotto cristallizza dall'alcool in lunghi aghi sottilissimi, che fondono a 110°.

L'analisi dimostra che il composto ha la formola:

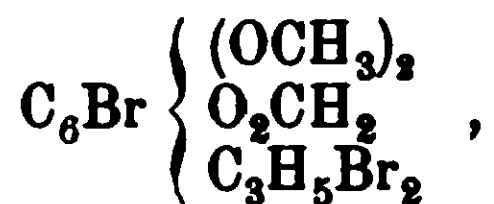
$$C_{12}H_{13}Br_3O_4 .$$

I. 0,2952 gr. di sostanza dettero 0,3619 gr. di AgBr.
II. 0,1992 gr. di sostanza dettero 0,2268 gr. di CO_2 e 0,0540 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{13}Br_3O_4$
	I.	II.	
Br	52,17	—	52,06
C	—	31,11	31,24
H	—	3,01	2,82

Il composto è senza dubbio un bibromuro di bromoapiolo, probabilmente della formola:

$$C_6Br \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ O_2CH_2 \\ C_3H_5Br_2 \end{array} \right. ,$$

e corrisponde alla analoga sostanza della stessa formola che Ginsberg ([1]) ottenne dell'apiolo ordinario.

L'isoapiolo d'aneto.

Come l'apiolo ordinario anche l'apiolo d'aneto può essere trasformato in un isomero per azione degli alcali in soluzione alcoolica o meglio per ebollizione con etilato sodico ([2]).

Noi abbiamo riscaldato in un bagno ad olio, per 6 ore, 10 gr. del nuovo apiolo con 1 gr. di alcoolato sodico secco, a 150-170°. La massa densa, un po' colorata in giallo, venne indi impastata con poca acqua, dopo qualche tempo la parte maggiore dell'olio si solidifica. Filtrando alla pompa si separa il nuovo prodotto dalla parte oleosa, che, assieme al liquido alcalino passa nel filtrato. Questo olio, che contiene ancora molto apiolo inalterato, può servire ad un'ulteriore preparazione. Nel liquido alcalino invece rimangono disciolte delle materie di natura fenica delle quali parleremo più avanti.

La trasformazione non avviene, come si vede, in modo completo ([3]) da 10 gr. di apiolo si ottengono circa 7 gr. del nuovo isomero allo stato greggio. Per purificarlo conviene liberarlo, torchiandolo, dalla parte oleosa, che è difficile eliminare del tutto colla filtrazione, e farlo poi cristallizzare dall'etere petrolico.

Si ottengono casi dei prismi splendenti, privi di colore, che fondono a 44° ed hanno, come il composto primitivo, una composizione corrispondente alla formola:

$$C_{12}H_{14}O_4,$$

in cui sono del pari contenuti due ossimetili.

([1]) Berichte voi. 21, pag. 2514.

([2]) Vedi Angeli, Gazz. chim., XXIII, II, pag. 101.

([3]) Anche scaldando a temperatura più elevata non si ha un rendimento maggiore, anzi operando a 180-200° si ottenne un prodotto molto colorato ed in minore quantità.

I. 0,2008 gr. di sostanza dettero 0,4760 gr. di CO_2 e 0,1154 gr. di H_2O.

II. 0,2988 gr. di sostanza dettero col metodo di Zeisel 0,6227 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{10}H_8O_2(OCH_3)_2$
C	64,65	—	64,86
H	6,38	—	6,30
OCH_3	—	27,49	27,93

È evidente che questo isomero, al pari dell'isapiolo, differisce dal composto primitivo perchè contiene la catena propenilica :

$$—CH = CH_2—CH_3 ,$$

in luogo della catena allilica, noi lo chiameremo perciò *isapiolo d'aneto,* esso corrisponde all'isapiolo ordinario. È solubile nei solventi organici ma non nell'acqua. Coll' acido solforico concentrato dà una colorazione rossa, che è però meno intensa di quella che si ottiene coll'isapiolo ordinario è più tendente al giallo. L'isapiolo d'aneto bolle a pressione ordinaria a 296°, con lieve decomposizione.

Il dottor Boeris ha voluto gentilmente fare lo studio cristallografico di questo nuovo prodotto e ci ha comunicato i risultati delle sue misure :

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 0,86863 : 1 : 0,46102$$

$$\beta = 79°,30'$$

Forme osservate : {100}, {110}, {010}, {111}, {011}.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(111) : (100)	56°,22'—56°,49'	56°,38'	*	8
(111) : (010)	69 , 7 —69 ,58	69 ,32	*	14
(100) : (110)	40 ,14 —40 ,42	40 ,30	*	8
(110) : (010)	49 ,15 —49 ,32	49 ,24	49°,30'	5
(111) : (011)	23 ,38 —24 ,14	23 ,51	23 ,49	6
(011) : (010)	65 ,31 —65 ,59	65 ,45	65 ,37	4
(011) : $(0\bar{1}1)$		48 ,30	48 ,46	1
(111) : (110)	49 ,48 —50 ,02	49 ,55	49 ,49	2
(111) : $(0\bar{1}1)$	51 , 52—51 ,56	51 ,54	51 ,14	2

Cristalli costantemente allungati secondo l'asse [001], appartenenti tutti alla combinazione rappresentata dalla Fig. 1.

Fig. 1.

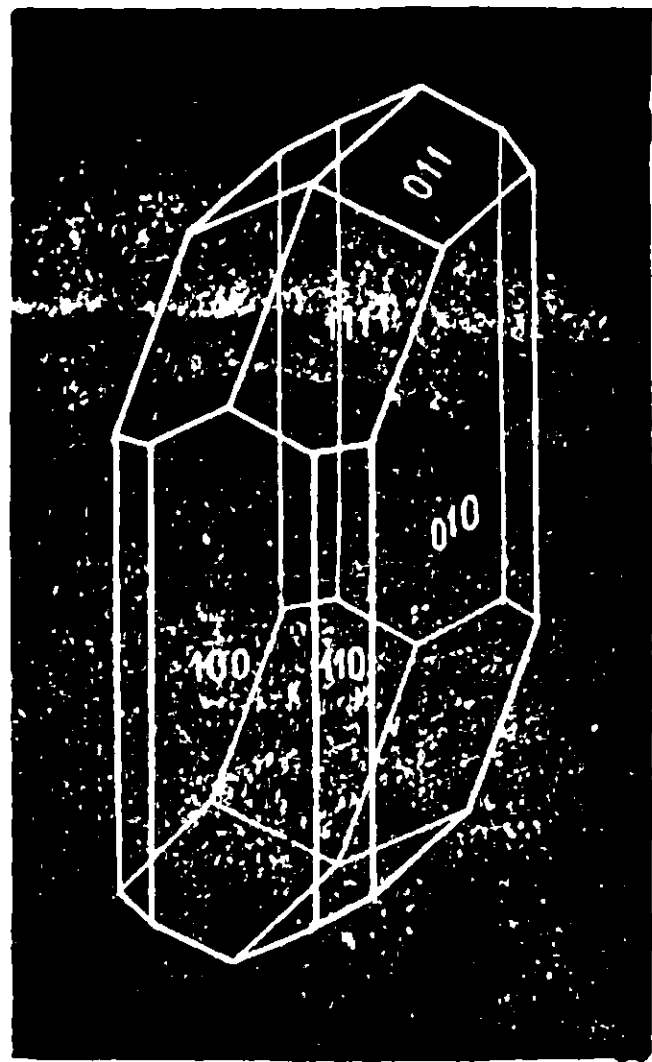
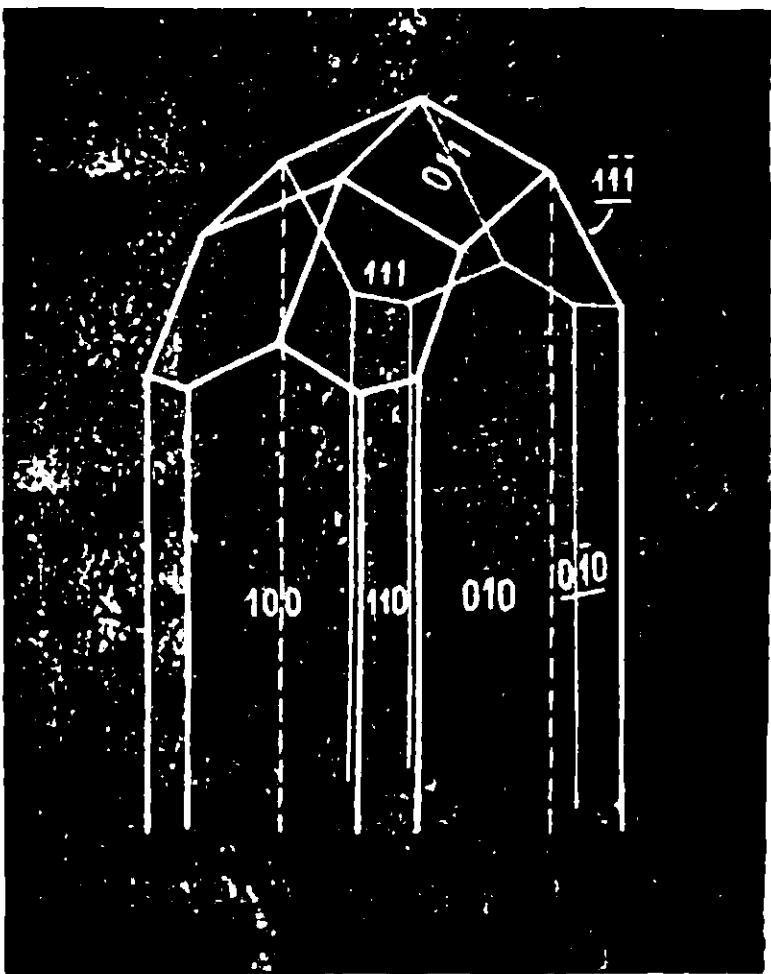



Fig. 2.

Le facce di {110} sono talvolta ristrettissime. quelle di {111} hanno uno sviluppo variabile. In pochi cristalli le facce della {011} sono sufficientemente splendenti. Assai frequenti sono i geminati ad asse normale alla {100}; nessuno mostra però angoli rientranti e dei due individui uno si riscontra sempre meno sviluppato del-

l'altro ed appare terminato solo da facce della {111} (Fig. 2). La coincidenza delle facce {010} di tali geminati venne verificata ed inoltre vennero misurati i seguenti angoli:

Angoli	Limiti delle osservazioni	medie	calcolati	n
$(111):(1\bar{1}\bar{1})$	66°,24'—66°,48'	66°,38'	66°,44'	4
$(111):(0\bar{1}\bar{1})$	42°,34'—43°,06'	42°,50'	42°,55'	2

Il piano degli assi ottici è parallelo a {010}. Una direzione di estinzione, per la luce del sodio, fa un angolo di circa 32° collo spigolo [001] nell'angolo β acuto. Sfaldatura perfetta secondo {010}.

La forma cristallina dell'isapiolo d'aneto è completamente diversa da quella dell'isapiolo ordinario, studiato contemporaneamente da G. B. Negri [1] e da Fock [2], come risulta dalle seguenti costanti che riportiamo dal lavoro di Negri.

Isapiolo ordinario: sistema cristallino monoclino.

$$a:b:c = 1{,}78523:1:0{,}87493$$
$$\beta = 89°{,}13'.$$

I liquidi alcalini, che restano indietro nella preparazione dell'isapiolo d'aneto, contengono, come s'è detto, una materia di natura fenica, che si separa per acidificazione e si può estrarre con etere. Il prodotto, seccato in soluzione eterea sul cloruro di calcio, venne distillato a pressione ridotta. A 16 mm. si ottenne una frazione che bolliva fra 189 e 191°, mentre l'ultima parte (circa $^1/_3$ del tutto) passava fra 190 e 215°. Il distillato dopo qualche giorno si era solidificato.

Noi supponiamo che le sostanze contenute in queste frazioni sieno identiche a quelle che si producono per azione della potassa alcoolica (metilica) ad alta temperatura. Scaldando l'isapiolo d'aneto con potassa in soluzione di alcool metilico in tubo chiuso a 140°, abbiamo ottenuto un prodotto che a 17 mm. passa a 192-193° e che del pari dopo qualche tempo si solidifica. Non è improba-

(1) Rivista di mineralogia e cristallografia, vol. 7, pag. 11.

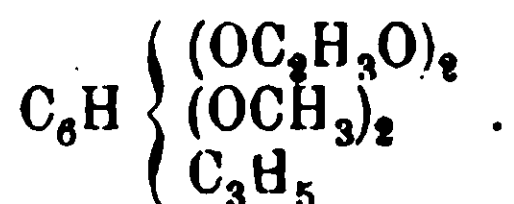
(2) Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, vol. 17, pag. 380.

bile che questi corpi fenici derivino da una saponificazione del gruppo biossimetilenico dell'isapiolo d'aneto e sieno perciò analoghi a quelli ottenuti, alcuni anni or sono, dal dottor Bartolotti [1].

Come è noto egli ottenne dall'isapiolo ordinario per riscaldamento con potassa in soluzione di alcool metilico a 140° un composto a cui attribuì la costituzione :

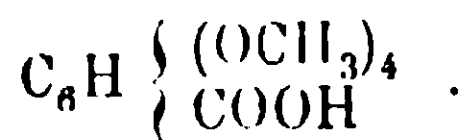
$$C_6H \begin{cases} (OH)_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{cases} ,$$

senza però averlo analizzato. Da questo prodotto egli preparò un derivato acetilico a cui aspetta senza dubbio la costituzione:

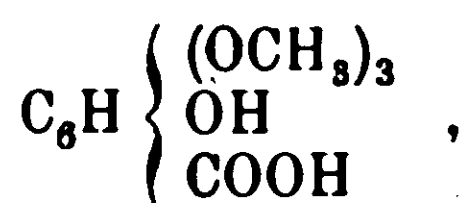
$$C_6H \begin{cases} (OC_2H_3O)_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{cases} .$$

Prima di fare degli studi paralleli sull'isapiolo d'aneto abbiamo voluto ripetere le esperienze di Bartolotti sull' isapiolo ordinario. Il fenolo, preparato nel modo allora indicato, bolle a 15 mm. a 189-199° (Bartolotti trovò 232-233° a 50 mm.) e venne eterificato subito con joduro metilico; si ottenne così un liquido insolubile negli alcali che a 13 mm. passava a 178-181°. Da 10 gr. d'isapiolo di prezzemolo si ottenne 3 gr. di questo composto. Ad esso avrebbe dovuta spettare la formola :

$$C_6H \begin{cases} (OCH_3)_4 \\ C_3H_5 \end{cases} ,$$

ma invece sembra che tale non sia la sua vera costituzione, oppure che una parte di esso abbia tutt'altra natura, perchè per ossidazione con permanganato potassico al 2 per cento, si ottiene un acido oleoso, che dopo qualche tempo solidifica parzialmente e che non ha la formola :

$$C_6H \begin{cases} (OCH_3)_4 \\ COOH \end{cases} .$$

[1] Gazz. chim. ital. Vol, XXXII I, pag. 559.

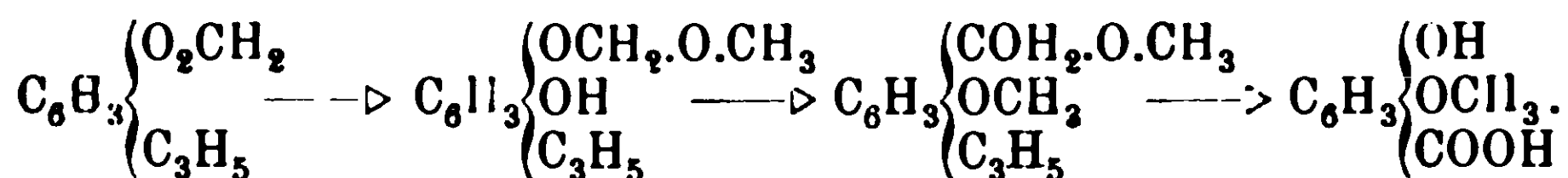
La parte solida cristallizza bene dall'acqua e fonde a 139-140°; la sua composizione corrisponde invece alla formola:

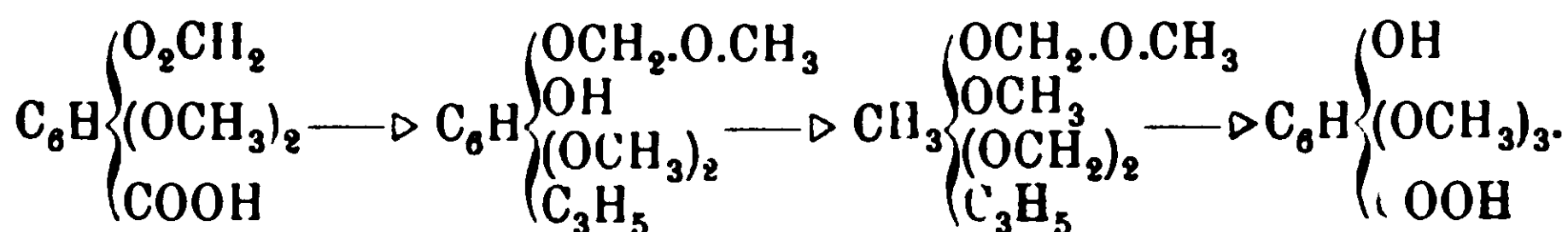
$$C_6H \begin{cases} (OCH_3)_3 \\ OH \\ COOH \end{cases},$$

come lo prova la seguente determinazione degli ossimetili: 0,1182 gr. di sostanza dettero 0,3625 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_3O_3(OCH_3)_3$
OCH_3	40,46	40,79

Quest' acido, che sarebbe da chiamarsi *trimetilapionolcarbonico*, prova che il fenolo esaminato da Bartolotti e da noi non può avere la supposta composizione, è invece assai probabile ch'esso sia costituito analogamente a quello proveniente dell'isosafrolo per simile trattamento. Noi abbiamo, alcuni anni or sono ([1]), dimostrato, che l'isosafrolo dà per azione della potassa in alcool metilico una sostanza di natura fenica, che si comporta come se avesse la costituzione indicata dalla seconda delle seguenti formolo:

$$C_6H_3 \begin{cases} O_2CH_2 \\ C_3H_5 \end{cases} \longrightarrow C_6H_3 \begin{cases} OCH_2.O.CH_3 \\ OH \\ C_3H_5 \end{cases} \longrightarrow C_6H_3 \begin{cases} COH_2.O.CH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} \longrightarrow C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ COOH \end{cases}.$$

L'etere metilico di questo fenolo dà per ossidazione l'acido isovanillinico. Una simile costituzione ed un simile comportamento pare abbia anche il fenolo che si ottiene dall'isoapiolo:

$$C_6H \begin{cases} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COOH \end{cases} \longrightarrow C_6H \begin{cases} OCH_2.O.CH_3 \\ OH \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{cases} \longrightarrow CH_3 \begin{cases} OCH_2.O.CH_3 \\ OCH_3 \\ (OCH_2)_2 \\ C_3H_5 \end{cases} \longrightarrow C_6H \begin{cases} OH \\ (OCH_3)_3 \\ COOH \end{cases}.$$

Queste reazioni sono però ancora così incerte e complicate che non abbiamo creduto opportuno estenderle anche all' isapiolo d'aneto.

([1]) Gazz. chim., vol. XXII, II, pag. 44.

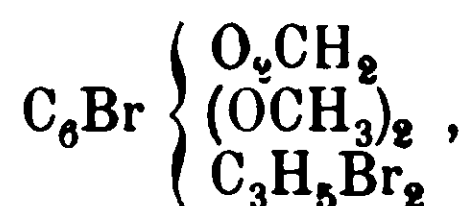
Composto bromurato. — L'isapiolo d'aneto si bromura facilmente come l' apiolo d' aneto. Il prodotto che venne preparato come il composto sopra descritto, cristallizza dall'etere petrolico in prismi privi di colore, che fondono a 115°.

0,3384 gr. di sostanza dettero 0,4125 gr di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{13}Br_3O_4$
Br	51,87	52,06

La costituzione di questo corpo sarà probabilmente la seguente :

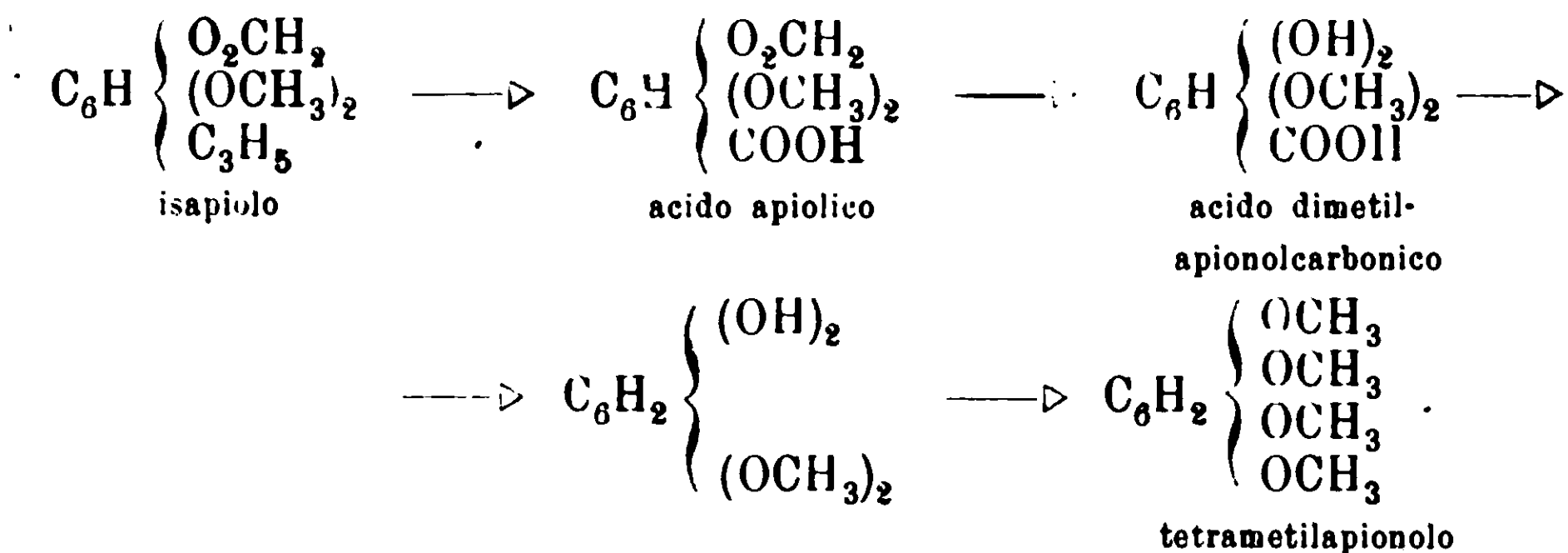
$$C_6Br \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5Br_2 \end{array} \right. ,$$

esso è certamente il bibromuro del bromoisapiolo d' aneto.

Ossidazione dell'isapiolo d'aneto.

Per determinare la costituzione dell'apiolo d'aneto occorreva anzi tutto ricercare se il fenolo tetratomico, che costituisce l'anello fondamentale dell'apiolo ordinario, il così detto *apionolo*, fosse contenuto anche nel nuovo apiolo, oppure se questo fosse da riferirsi ad un corpo di diversa costituzione.

Come è noto, noi abbiamo ottenuto l'etere tetrametilico dell' apionolo dall' acido apiolico mediante la seguente serie di trasformazioni [1] :

$$\underset{\text{isapiolo}}{C_6H \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{array} \right.} \longrightarrow \underset{\text{acido apiolico}}{C_6H \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COOH \end{array} \right.} \longrightarrow \underset{\text{acido dimetil-apionolcarbonico}}{C_6H \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COOH \end{array} \right.} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. \longrightarrow \underset{\text{tetrametilapionolo}}{C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right.} .$$

Era dunque da fare la stessa strada partendo dall'isapiolo d'aneto

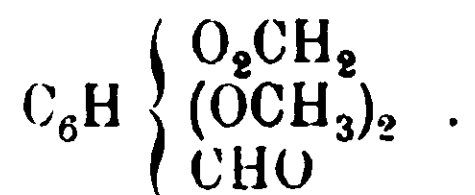
(1) Gazz. chim., vol. XIX, pag. 113; vol. XX, pag. 43 e vol. XXI, I, pag. 168.

e vedere se si arrivava al tetrametilapionolo già noto. Ciò avviene realmente: l'apiolo d'aneto e l'apiolo ordinario souo perciò da riferirsi allo stesso fenolo fondamentale.

L' ossidazione venne eseguita impiegando 4 gr. d'isapiolo per volta, sospeso in 400 cc. di acqua calda, resa alcalina con un po' di potassa, ed aggiungendo al liquido, che viene continuamente agitato rapidamente, una soluzione calda di 16 gr. di permanganato potassico in 800 cc. di acqua. Per la riuscita dell' operazione è necessario agitare vivamente il liquido e fare arrivare in getto continuo la soluzione di camaleonte. Lo stesso metodo conviene seguire anche nella preparazione dell' acido apiolico. Bartolotti (1) ha consigliato di prendere una maggiore quantità d'acqua, 800 cc. per 1 gr. d'isapiolo, noi però, onde evitare le grandi masse di liquido, che devono poi essere evaporate, abbiamo preferito i rapporti suindicati. Il resto dell' operazione venne eseguito come nella preparazione dell'acido apiolico. Il filtrato dagli ossidi manganici, quando ha raggiunto una conveniente concentrazione, deposita per raffreddamento dei cristalli gialli sottilissimi, che si estraggono con etere. Essi sono formati dell'*aldeide apiolica* a cui è mescolato un po' dell'isapiolo rimasto inalterato.

Per purificare la nuova aldeide, l'abbiamo sciolta in bisolfito sodico e trattato con etere la soluzione bisolfitica. Da questa si mette, saturando con carbonato sodico, nuovamente l'aldeide in libertà, che si estrae con etere e si fa cristallizzare dall'alcool diluito. Si ottengono lunghi aghi bianchi, che fondono a 75°.

L'*aldeide d'apiolo d'aneto* ha la formola:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CHO \end{array} \right. .$$

ed è isomera all'aldeide apiolica ordinaria.

La seguente analisi ne dimostra la composizione:

0,1880 gr. di sostanza dettero 0,3948 gr. di CO_2 e 0,0814 gr. di H_2O.

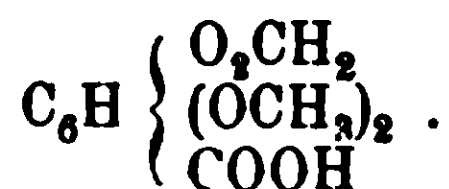
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_5$
C	57,27	57,14
H	4,81	4,76

(1) Gazz. chim., vol. XXII, I, pag. 562.

Il liquido alcalino, da cui venne estratta l'aldeide ora descritta, dà per trattamento con acido solforico un abbondante precipitato giallo, pulverulento, che dall' acqua bollente cristallizza in lunghi aghi bianchi e finissimi. Per purificarlo convenientemente è utile scolorare la soluzione acquosa con nero animale. Il nuovo acido, così ottenuto, fondeva a 151-152°; si discioglie nell'etere, nell'alcool, nell'etere acetico e nell' acido acetico glaciale a caldo facilmente, nell' aqua fredda è quasi insolubile e poco solubile anche nell'acqua bollente.

La sua formola corrisponde a quella dell'aldeide ora descritta:

$$C_6H \begin{cases} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COOH \end{cases} .$$

è un isomero dell'acido apiolico ordinario e lo chiameremo perciò *acido aneto-apiolico.*

L'analisi ne confermò la composizione:

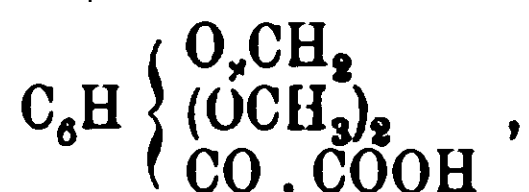
0,1854 gr. di sostanza dettero 0,3620 gr. di CO_2 e 0,0778 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_6$
C	53,25	53,09
H	4,66	4.43

Nelle acque madri, che provengono dalla preparazione dell'acido apiolico, è contenuta un'altra nuova sostanza, il corrispondente acido chetonico. Per ottenerlo si concentrano i liquidi, dopo averli saturati con carbonato sodico, e si acidifica nuovamente la soluzione concentrata. Estraendo con etere l'acido resta indietro, svaporando il solvente, in forma di una massa gialla, siropposa, che però dopo poco tempo cristallizza. Per purificarla la si tratta a freddo con poca acqua, si toglie alla pompa la parte liquida e colorata e si fa cristallizzare il prodotto dell' acqua bollente, aggiungendo carbone animale. Dopo qualche cristallizzazione si ottengono laminette o pagliette colorate debolmente in giallo, che fondono a 175°.

L'*acido aneto-apionchetonico*, ha la seguente costituzione :

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO \, . \, COOH \end{array} \right. ,$$

è corrispondente perciò al suo isomero, l'acido apionchetonico.

L'analisi ne dimostra la composizione ;

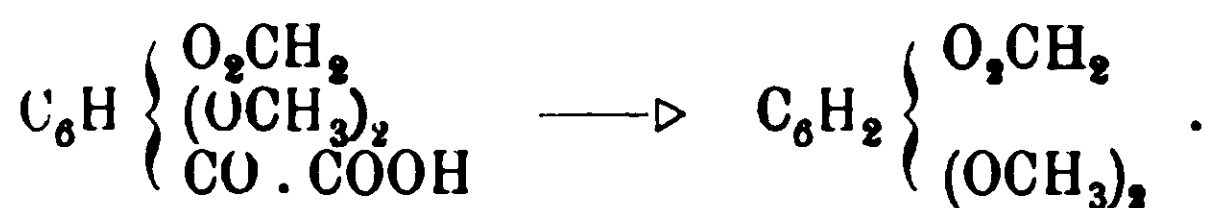
0,1790 gr. di sostanza dettero 0,3422 gr. di CO_2 (l' acqua andò perduta per un accidente).

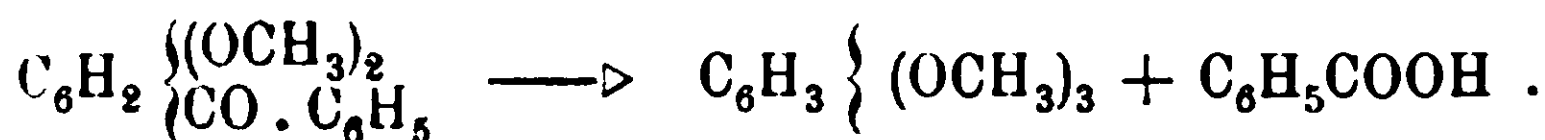
In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{10}O_7$
C	52,13	51,97
H	—	3,94

L' acido aneto-apionchetonico somiglia in tutto al suo isomero proveniente dall' apiolo ordinario. Entrambi i composti danno per ulteriore ossidazione con acido cromico le corrispondenti aldeidi. all' azione del permanganato resistono entrambi e si riottiene in gran parte gli acidi inalterati.

Un interessante comportamento mostrano entrambi gli acidi nella fusione con potassa caustica. Dall' acido apionchetonico ordinario si ottiene in notevole quantità l'*apione*, che fonde a 79⁰, dell'acido anetoapionchetonico si forma del pari l'*aneto-apione*, che però sembra essere liquido.

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO \, . \, COOH \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} O_2CH_2 \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. .$$

Questo comportamento ricorda molto quello delle cotoine completamente eterificate, che si scindono del pari in modo analogo. La trimetilbenzofloroglucina ad esempio, dà acido benzoico e trimetilfloroglucina.

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ CO \, . \, C_6H_5 \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_3 \left\{ (OCH_3)_3 + C_6H_5COOH \right. .$$

Nel caso attuale assieme all'apione si formerà acido ossalico.

I rendimenti da noi conseguiti nell'ossidazione dell'isapiolo d'aneto sono stati i seguenti:

Da 48 gr. abbiamo ottenuto:

17 gr. dell' acido apiolico, 10 gr. dell' acido chetonico e 1–2 gr. dell'aldeide.

Trasformazione dell'apiolo d' aneto in tetrametilapionolo.

Come si disse più avanti, l'apiolo d'aneto è da riferirsi allo stesso fenolo tetratomico che costituisce pure il nucleo fondamentale dell'apiolo ordinario.

Per trasformare l'acido apiolico ordinario nel dimetilapionolo noi abbiamo riscaldato il primo in tubi chiusi con potassa alcoolica ottenendo così l'acido dimetilapionolcarbonico e da questo il dimetilapionolo ([1]). Più tardi il dottor Bartolotti ([2]) ha dimostrato che l'eliminazione del metilene dall' acido apiolico può essere più convenientemente effettuata fondendo con moderazione l'acido apiolico con potassa caustica. A questo secondo metodo noi ci siamo attenuti per operare la analoga trasformazione dell' acido aneto-apiolieo.

Questo acido venne fuso in porzioni di 3 gr. per volta colla quantità quintupla di potassa caustica. Si scalda fino a che la massa, che da principio è bianca, prende un colore verdastro. A questo punto una piccola prova della fusione sciolta in acqua non dà più precipitato per acidificazione, segno questo che non vi è più acido apiolico inalterato. Si scioglie ora tutto nell'acqua e si acidifica il liquido alcalino, che all'aria prende tosto un colore bruno, con acido solforico. Estraendo con etere, il nuovo acido passa facilmente in questo solvente dando una soluzione molto colorata. È conveniente lavarla da prima con acqua per eliminaro la piccola quantità di acido solforico e decolorarla poi con nero animale. Svaporando in fine il solvente, resulta un residuo bruno, siropposo, che evidentemente contiene l'acido aneto-dimetilapionolcarbonico cercato. Questo residuo ha poca tendenza a cristallizzare, ma noi senza soffermarci più a lungo su di esso, lo abbiamo sottoposto subito alla distilla-

([1]) Gazz. chim., vol. XX, pag. 43.

([2]) Ibid., vol. XXII, I, pag. 562.

zione secca per ottenere il fenolo corrispondente : l' *aneto-dimetilapionolo.*

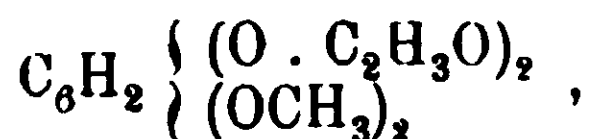
A questo scopo si scalda il prodotto in un palloncino in un bagno di lega da saldare, da principio si nota una viva effervescenza causata dall'abbondante sviluppo di anidride carbonica, poi la massa fusa si fa tranquilla ed a questo punto, scaldando ulteriormente, passa a 283° un liquido denso, debolmente colorato in giallo, di odore decisamente fenico.

Da 3 gr. di acido si ottennero, così dicendo, 1 gr. circa di fenolo.

Anche il dimetilapionolo di aneto, a differenza di quello che proviene dall'apiolo ordinario, ha poca tendenza a cristallizzare e noi abbiamo perciò preferito di studiarlo allo stato di acetato.

L' *Acetato dell' aneto-dimetilapionolo*, si prepara facilmente scaldando il fenolo (1 gr.) con anidride acetica (5 gr.) ed acetato sodico fuso (1 gr.) a ricadere per 5 ore. Il prodotto ottenuto, dopo avere eliminato nel vuoto l'eccesso di anidride acetica, dà per trattamento con acqua una massa oleosa, che, sciolta in alcool, cristallizza facilmente. Il nuovo composto venne purificato mediante l'etere di petrolio, da cui si separa in cristalli ramificati, che fondono a 85°.

L'acetato così ottenuto ha la costituzione seguente :

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (O \, . \, C_2H_3O)_2 \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. ,$$

ed è isomero all' acetato del dimetilapionolo ordinario, che fonde a 144°.

La seguente determinazione dell' ossimetile comprova la suindicata formola :

0,2004 gr. di sostanza dettero 0,3663 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_2O_2(O_2H_3O)_2OCH_3)_2$
OCH_3	24,11	24,41

Se l' aneto-apionolo è identico all' apianolo ordinario, si doveva ottenere il già noto etere tetrametilico, anche partendo dall'aneto-dimetilapionolo. Come si è detto, ciò accade realmente.

Il tetrametilapionolo venne preparato seguendo le indicazioni da noi date quando l'abbiamo ottenuto dell'apiolo ordinario ([1]). Il fenolo proveniente dall'acido aneto-apiolico (1,5 gr.) venne scaldato in tubo con 2 gr. di potassa polverizza, sciolta in 6 cc. di alcool metilico, e 5 gr. di joduro di metile a b. m. per alcune ore. Il prodotto della reazione, trattato con un po' di potassa e distillato in soluzione acquosa con vapore acqueo, dà tosto un olio, che si solidifica nel refrigerante. L'etere tetrametilico così ottenuto fondeva subito a 89° e questo punto di fusione non si alterò anche dopo ripetute cristallizzazioni dall' etere petrolico. La sua composizione corrispondente alla formola :

$$C_6H_2(OCH_3)_4 ,$$

venne confermata dalla seguente analisi :

0,1544 gr. di sostanza dettero 0,3444 gr. di CO_2 e 0,1024 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$
C	60,83	60,60
H	7,36	7,07

Nel nostro lavoro già citato ([2]) noi abbiamo dato pel tetrametilapionolo il punto di fusione 81° invoce di 89°. Evidentemente si tratta di un errore di stampa, perchè un campione del prodotto preparato allora mostrava, come quello derivante dall'apiolo d'aneto, il punto di fusione 89°.

Per maggiore sicurezza abbiamo pregato il dottor Giovanni Boeris, del Museo mineralogico di Milano, di voler fare uno studio cristallografico del tetrametilapionolo, confrontando i due campioni di sostanza ottenuti dall'apiolo ordinario e dall'apiolo d'aneto.

La composizione cristallografica dimostrò la perfetta identità dei due prodotti.

Facciamo seguire le misure che dobbiamo alla cortesia del dottor Boeris.

([1]) Gazz. chim., vol. XX. pag. 44.

([2]) Gazz. chim., vol. XX, pag. 45.

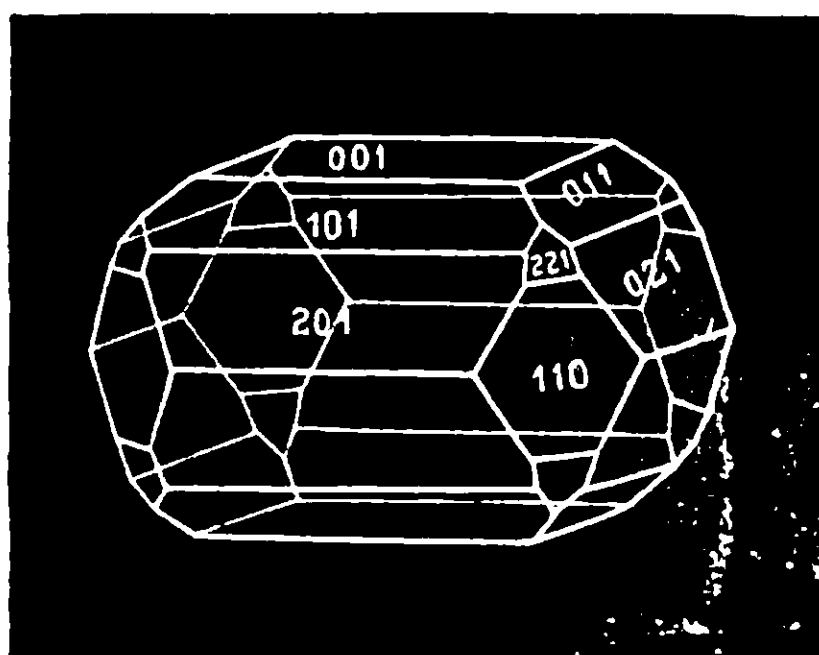
Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0{,}9454 : 1 : 1{,}0755.$$

Forme osservate :

$\{001\}$, $\{101\}$, $\{201\}$, $\{110\}$, $\{011\}$, $\{021\}$, $\{221\}$.

I cristalli hanno di solito l'abito indicato dalla Fig. 3, alcune volte però sono schiacciati secondo una faccia di $\{110\}$. Quest'ultima forma e le altre elencate meno la $\{221\}$, che manca in qualche cristallo, sono costantemente presenti. Le faccie poi delle diverse forme sono ordinariamente nette e splendenti. Si ottengono con facilità geminati per scorrimento secondo piani paralleli a faccie di $\{110\}$.

Fig. 3.

Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{100\}$. La bisettrice acuta positiva è normale a $\{001\}$.

In un prisma formato delle due facce (021), (001), col metodo della deviazione minima, venne determinato;

$$\beta = 1{,}5439 \text{ (Na)}.$$

Su di un cristallo tabulare secondo $\{001\}$ si ebbe:

$$2E_a = 80^\circ{,}1' \text{ (Na)}.$$

D ciò si calcola :

$$2V_a = 49^\circ{,}13' \text{ (Na)}.$$

	Tetrametilapionolo proveniente dall'apiolo d'aneto				Tetrametilapionolo proveniente dall'apiolo ordinari		
Angoli	Limiti	Medie	Calcolati	n	Limiti	Medie	n
(001) : (101)	48°,32'—48°,49'	48°,41'	*	12	48°,37'—48°,43'	48°,40'	[illegible]
(001) : (011)	46 ,55 —47 ,14	47 ,05	*	12	47 ,02 —47 ,20	47 ,08	[illegible]
(101) : (201)	17 ,25 —17 ,40	17 ,32	17°,35'	10	17 ,14 —17 ,39	17 ,29	[illegible]
(201) : (20$\bar{1}$)	47 ,25 —47 ,56	47 ,37	47 ,27	6	47 ,18 —47 ,38	47 ,28	[illegible]
(011) : (021)	17 ,41 —18 ,10	17 ,59	17 ,59	12	17 ,54 —18 ,10	18 ,00	[illegible]
(021) : (02$\bar{1}$)	49 ,59 —50 ,06	50 ,00	49 ,52	4			
(101) : (110)	56 ,53 —57 ,00	56 ,57	56 ,55	8	56 ,30 —56 ,51	56 ,40	[illegible]
(011) : (110)	59 ,32 —60 ,06	59 ,49	59 ,48	10	59 ,42 —50 ,52	59 ,47	[illegible]
(201) : (110)	48 ,12 —48 ,28	48 ,17	48 ,18	10	48 ,22 —48 ,30	48 ,26	[illegible]
(021) : (110)	51 ,22 —51 ,41	51 ,38	51 ,28	6	51 ,31 —51 ,35	51 ,33	[illegible]
(101) : (011)	63 ,03 —63 ,30	63 ,17	63 ,17	15	63 ,02 —63 ,30	63 ,15	[illegible]
(201) : (021)	80 ,05 —80 ,19	80 ,12	80 ,14	9	80 ,06 —80 ,13	80 ,09	[illegible]
(101) : (021)	73 ,35 —73 ,56	73 ,47	73 ,50	8			
(201) : (011)	73 ,58 —74 ,20	74 ,05	74 ,06	8	74 ,08 —74 ,24	74 ,14	[illegible]
(110) : ($\bar{1}$10)	86 ,48 —86 ,50	86 ,49	86 ,47	2			
(001) : (221)	72 ,08 —72 ,14	72 ,11	72 ,17	2			
(221) : (110)	17 ,41 —17 ,51	17 ,46	17 ,43	2			
(221) : (101)	43 ,56 —44 ,02	43 ,59	43 ,53	2			
(221) : (02$\bar{1}$)	62 ,14 —62 ,20	62 ,17	62 ,17	2			
(221) : (201)		40 ,54	40 ,53				
(221) : (011)	46 ,38 —46 ,46	46 ,42	46 ,39	2			
(221) : (20$\bar{1}$)	59 ,13 —59 ,15	59 ,14	59 ,15	2			
(221) : (021)		43 ,51	43 ,48				

Prima di passare alla discussione dei risultati, vogliamo per ultimo descrivere brevemente un'esperienza, che, sebbene non fosse necessaria per stabilire la costituzione dell'apiolo d'aneto, fu da

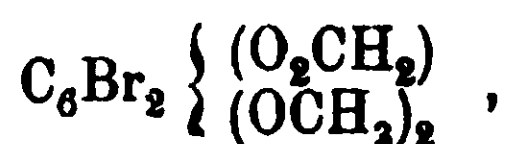
noi eseguita per avere un termine di più confronto fra la serie dei derivati dell'apiolo d'aneto e quella dell'apiolo ordinario

L'apione d'aneto.

Dell'apiolo ordinario [1] noi abbiamo ottenuto il corrispondente apione scaldando l'acido apiolico con acido solforico diluito in tubo chiuso, oppure riducendo moderatamente con alcool e sodio il bibromoapione [2].

Noi abbiamo preparato il *bibromoapione d'aneto,* trattando 2 gr. del corrispondente acido apiolico, in soluzione di 20 cc. di acido acetico glaciale, con 1 cc. di bromo. Versando tosto il liquido nell'acqua si separa un precipitato fioccoso, che cristallizzato dall'alcool fornisce aghi privi di colore che fondono a 92°.

Essi hanno la composizione corrispondente alla formola :

$$C_6Br_2 \left\{ \begin{array}{l} (O_2CH_2) \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. ,$$

come lo dimostra la seguente analisi :

0,2638 gr. di sostanza dettero 0,2909 gr. di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_8Br_2O_4$
Br	46,93	47,06

Il bibromoapione d'aneto dà coll'acido solforico una colorazione rosso-magenta, che col riscaldamento sbiadisce.

Riducendo il nuovo composto con alcool e sodio si ottiene l'apione d'aneto, che, come s'è detto più avanti, sembra essere liquido e non fu da noi ulteriormente studiato.

Conclusioni.

Come si è visto tanto l' apiolo ordinario che il nuovo apiolo si riferiscono allo stesso fenolo fondamentale, l'*apionolo* ossia il *v–te-*

(1) Gazz. chim., vol. XVIII, pag. 144.

(2) Gazz. chim., vol. XXI, II, pag. 263.

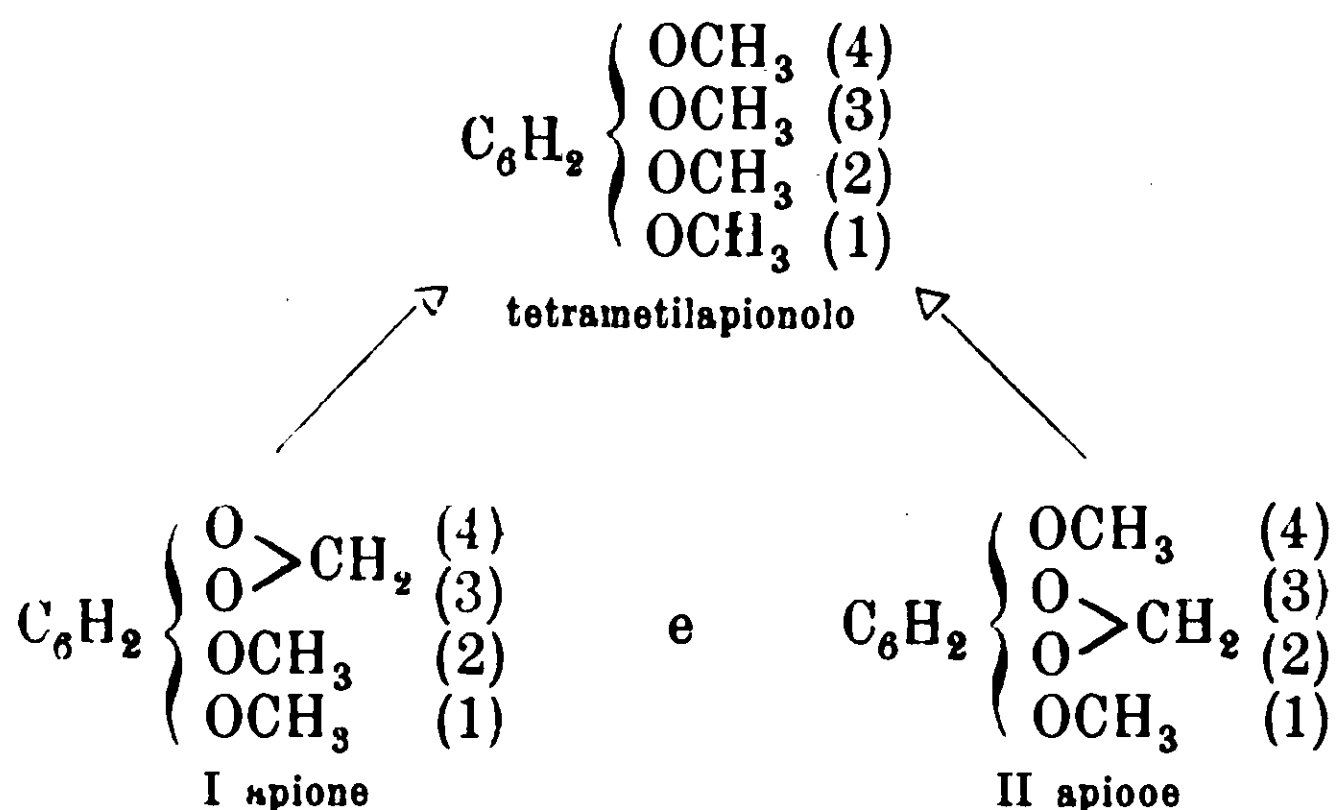
trossibenzolo, perchè da entrambi i composti risulta lo stesso etere tetrametilico, lo stesso tetrametilapionolo.

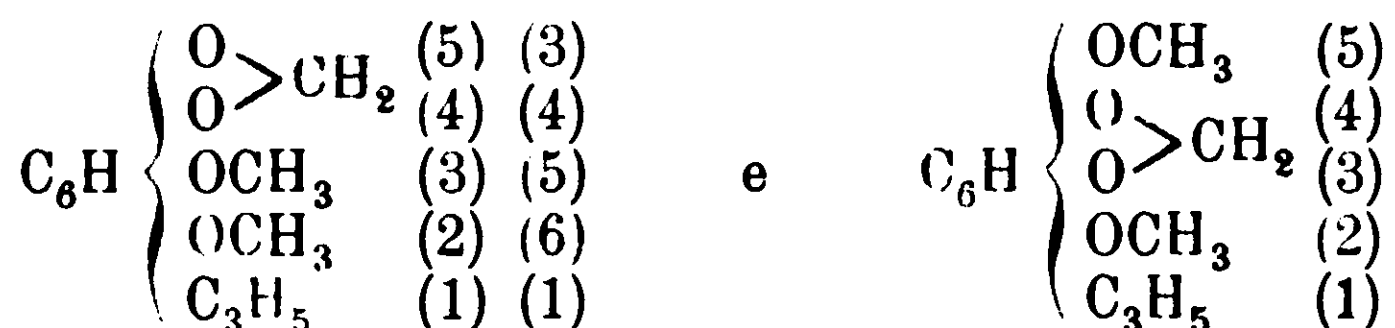
La differenza fra i due composti deve poi risiedere nella differente disposizione dei due gruppi ossimetilici rispetto al gruppo biossimetilenico, giacchè i due bibromoapioni, che derivano dai due acidi apiolici, non sono identici :

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ OCH_3 & (1) \end{cases}$$

tetrametilapionolo

$$C_6H_2 \begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \; \begin{matrix}(4)\\(3)\end{matrix} \quad \begin{matrix} OCH_3 & (2) \\ OCH_3 & (1) \end{matrix} \qquad \text{e} \qquad C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 & (4) \\ O{>}CH_2{<}O & (3)\,(2) \\ OCH_3 & (1) \end{cases}$$

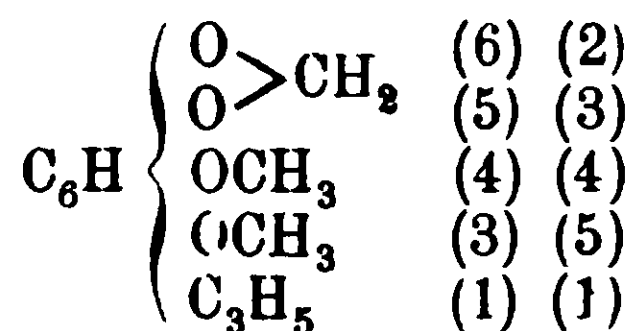
I apione — II apione

Se si ammette, che il gruppo " C_3H_5 " abbia in entrambi gli apioli la stessa posizione rispetto al gruppo " O_2CH_2 " che ha pure nel safrolo, si viene alla conclusione che ai due apioli spettano le seguenti formole di costituzione :

$$C_6H \begin{cases} O{>}CH_2{<}O & (5)\,(3) \;\; (4)\,(4) \\ OCH_3 & (3)\;(5) \\ OCH_3 & (2)\;(6) \\ C_3H_5 & (1)\;(1) \end{cases} \qquad \text{e} \qquad C_6H \begin{cases} OCH_3 & (5) \\ O{>}CH_2{<}O & (4)\,(3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases}$$

Queste erano le due formole che, noi alcuni anni or sono [1], avevamo attribuito all'apiolo ordinario, senza potere indicare quale delle due fosse da preferirsi. — Ora il caso, un caso veramente curioso, ci ha condotto alla scoperta di un nuovo apiolo, isomero a quello ordinario da noi già studiato, ed alle due formolo corrispondono due differenti sostanze ora entrambe conosciute. Ma anche oggi non siamo in grado di dire quale dello due formolo spetti all'apiolo ordinario e quale sia quella che corrisponde all'apiolo

[1] Gazz. chim., vol. XXI, I, pag. 164.

d'aneto. Per risolvere quest'ultimo problema sono necessarie ulteriori esperienze, che noi fin'ora non abbiamo potuto eseguire.

All'apiolo N. I potrebbe corrispondere una terza formola apiolica,

$$C_6H \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 & (6)\ (2) \\ & (5)\ (3) \\ OCH_3 & (4)\ (4) \\ OCH_3 & (3)\ (5) \\ C_3H_5 & (1)\ (1) \end{cases}$$

nella quale però il gruppo " C_3H_5 " starebbe in posizione prossima (1, 2, 3, ossia 1, 5, 6) col gruppo biossimetilenico, ciò che non è possibile, ma che noi riteniamo meno probabile.

Per ultimo riassumiamo nei seguenti quadri le proprietà principali dei composti delle due serie:

	Apiolo	Isapiolo	Apiolo	Isapiolo
	del Petroselium saticum Hoffm.		dell'Anethum graveolens Lin.	
Punto di fusione	30°	55-56°	liquido	44°
Punto di ebollizione . . .	a pressione ord. 294°	a pressione ord. 304°	a pressione ord. 285°	a pressione ord. 296°
	a 33-34 mm. 179°	a 33 34 mm. 189°	a 11 mm. 162°	—

	Ponti di fusione dei derivati	
	dell'apiolo di prezzemolo	dell'apiolo dell'aneto
Bibromuro di bromoapiolo . . .	88-89° aghi appiattiti (Ginsberg (¹))	110° aghi lunghi e sottili
Bibromuro di bromoieapiolo . .	120° squamette (Ginsberg (¹))	115° prismi
Aldeide apiolica .	102° piccoli aghi	75° aghi lunghi
Acido apiolico . .	175° piccoli aghetti	151-152° aghi lunghi, sottilissimi
Acido chetonico. .	160-172° aghi lunghi gialli	175° tavolette o pagliette gialle
Bibromoapione . .	99-100° prismi o aghi	92° aghi finissim
Apione.	79° aghetti bianchi	liquido (?)
Dimetildiacetilapionolo.	144°	85°
Tetrametilapionolo .	89°	89°

Non vogliamo por fine alla presente Memoria senza ricordare con gratitudine l'aiuto che, nell'esecuzione di parecchie esperienze, ci prestò il laureando in chimica signor Felice Giordani, allievo di questo laboratorio.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale. Maggio 1896

(¹) Berichte, vol. 21, pag. 2514 e 2515.

Ricerche sull'essenza di Angelica arcangelica;

memoria di FELICE GIORDANI.

(Estratto dalla tesi di laurea).

(*Giunta il 25 luglio 1896*)

L'essenza di angelica *(angelica archangelica)* pianta appartenente alla famiglia delle ombrellifere, fu in questi ultimi tempi oggetto di studi accurati da parte di parecchi chimici. Essendomene anche io occupato in quest'anno, per invito del direttore di questo laboratorio, professore G. Ciamician, non credo inutile riassumere brevemente quanto era noto su quest'essenza.

Rud. Müller [1] che studiò l'essenza ricavata dai semi dell'angelica, riscontrò in essa la presenza di un acido valerianico, e dalle proprietà sue e dei suoi sali, dedusse aver esso la costituzione dell'acido metiletilacetico, che si può anche ottenere per idrogenazione dell'acido angelico e dell'acido metilcrotonico.

Questo acido valerianico sembra esistere, almeno in parte, allo stato libero nell'olio essenziale.

Dal residuo poco volatile o fisso della distillazione dell'essenza, egli separò mediante trattamento con potassa alcoolica, un acido che cristallizza dall'alcool in lamelle bianche di splendore madreperlaceo, fusibili a 51° e aventi per composizione la formola $C_{14}H_{28}O_3$, corrispondente all'acido ossimiristico.

Il sale potassico di quest'acido $C_{14}H_{27}KO_3 + H_2O$ cristallizza dall'alcool in aggregazioni mammellonari; è poco solubile nell'acqua fredda; solubile in quella bollente, e presenta tutti i caratteri generali dei saponi.

L'esistenza di un derivato benzoilico $(C_{14}H_{27}(C_6H_5CO)O_3)$ stabilisce la presenza in quest'acido di un ossidrile alcoolico.

Rud. Müller isolò anche un terpene che bolle a 172°, e che devia a destra il piano della luce polarizzata. Secondo i numeri dell'analisi, e secondo la sua densità di vapore, esso ha per formula $C_{10}H_{16}$.

Questo terpene fu studiato anche da Beilstein e Wiegand [2], e

[1] Deutsche chemische Gesellschaft, **14**, pag. 2476.
[2] „ „ „ **15**, pag. 1741.

quasi contemporaneamente da L. Naudin ([1]), che lo denominò terebangelene.

Questa sostanza ha molta tendenza a polimerizzarsi, massime col calore, e sembra essere un isomero del terebentene $C_{10}H_{16}$. È incolora ed ha la densità a 0° di 0,870.

Tutte queste sostanze furono riscontrate nelle frazioni più volatili dell'essenza. Le porzioni che bollivano a circa 200° alla pressione di 22 mm. che venivan designate come residuo della distillazione dell'essenza, non erano ancora state oggetto di studi speciali; perciò appunto io feci le mie ricerche su questo residuo, completando così lo studio dell'essenza di angelica.

Il materiale di cui io mi servii, è stato fornito dalla fabbrica Schimmel & C.° di Lipsia, e si presenta sotto l'aspetto di un olio denso, colorato in rosso-bruno, il cui odore, dapprima gradevole, finisce presto per riuscire disgustoso.

Questo liquido oleoso ha reazione neutra, ed appena venuto dalla fabbrica era perfettamente limpido; ma stando a sè lungo tempo in luogo tranquillo, si vide intorbidarsi per la separazione di finissimi cristalli, che riempirono per un terzo circa la bottiglia in cui l'olio era contenuto. Il liquido limpido, liberato da questi cristalli mediante filtrazione alla pompa, venne anzitutto sottoposto a distillazione frazionata. Siccome il punto di ebollizione di quest'olio è assai elevato, è conveniente, perchè non si decomponga, distillarlo a pressione ridotta.

In varie riprese venne distillato quasi tutto l' olio che era a nostra disposizione (500 gr.) ottenendo 350 gr. circa di distillato. In una prima distillazione, che si eseguì alla pressione di 20 mm. circa, da 182 gr. di olio greggio si ottennero 152 gr. di distillato e 30 gr rimasero nel pallone distillatore sotto forma di un residuo nero che raffreddandosi diventa solido.

Sebbene in quest' operazione, non sia stato possibile osservare un punto costante di ebollizione, tuttavia vennero raccolte separatamente varie frazioni: la prima di queste è costituita dalla porzione che bolle da 125 a 156° e contiene anche molta aqua. Il

([1]) Bull. Soc. Chim., **39**, pag. 114 e 406.

liquido che costituisce le altre porzioni bolle da 156 a 193°, senza che il termometro indichi un punto fisso di ebollizione. L'ultima frazione distilla da 193 a 230° ed è data da un liquido molto denso, colorato in giallo rossastro, a differenza delle prime porzioni che sono incolore o leggermente colorate in giallo. La fine della distillazione si avverte facilmente per l'apparizione di densi fumi bianchi, che provengono da decomposizione, e si condensano sulle pareti del pallone collettore sotto forma di goccioline di acqua.

Non avendoci la distillazione frazionata condotti alla separazione dei componenti dell'olio, così questo venne in seguito saponificato con potassa alcoolica.

Cristalli contenuti nell'olio greggio.

Come si disse, questi cristalli vennero separati dal liquido in cui stavano sospesi, mediante filtrazione alla pompa. Il residuo rimasto sul filtro si mette sui piatti assorbenti, e si ottiene per tal modo una massa molle gelatinosa, colorata in giallo, che vien anzitutto purificata coll' etere solforico. La sostanza così purificata vien più volte cristallizzata dall' alcool caldo. Col raffreddamento si deposita una massa gelatinosa, bianca, risultante dall'insieme di minutissime scagliette, che molto difficilmente si possono separare dal solvente mediante filtrazione alla pompa. Questa sostanza vien seccata nel vuoto su acido solforico, e quando è perfettamente secca, si presenta sotto l'aspetto di larghe scaglie, leggermente colorate in gialliccio, che facilmente si possono polverizzare.

Il punto di fusione di questa sostanza sta fra 74 e 77°.

L'analisi conduce alla formula $C_{32}H_{62}O_5$ come dimostrano le cifre seguenti:

Gr. 0,1818 di sostanza diedero gr. 0,4875 di CO_2 e gr. 0,1927 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{32}H_{62}O_5$
C	73,13	73,00
H	11,72	11,78

Questa sostanza corrisponderebbe dunque alla formula $C_{32}H_{62}O_5$, che però io non ho potuto confermare con ulteriori esperienze per difetto di materia.

Residuo della distillazione dell'olio greggio.

Si è visto come distillando l' essenza di angelica, rimanga nel palloncino distillatore un residuo solido colorato in bruno.

Per purificarlo lo si digerisce con etere a freddo; per tale trattamento esso non si scioglie completamente, giacchè rimane indietro una massa solida e cristallina. Col riscaldamento però avviene tosto una completa soluzione. Distillato l'etere rimane una massa semisolida, di color rosso-bruno, che vien trattata con etere petrolico a freddo. Questo solvente porta via un olio denso scuro, mentre rimane insolubile una materia solida resinosa, che si separa mediante filtrazione, e si lava ripetutamente con etere petrolico.

Da gr. 30 di residuo della distillazione si ottengono 10 gr. di questa sostanza.

Quando è secca si scioglie in alcool caldo e si decolora agitandola con nero animale. Si ripete parecchie volte questo trattamento, ed alla fine dalla soluzione alcoolica si depositano per raffreddamento dei cristallini bianchi, che filtrati e seccati quindi su acido solforico nel vuoto assumono un aspetto giallognolo. Il prodotto così ottenuto fonde da 68 a 70°, ed all'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,1954 di materia diedero gr. 0,5352 di CO_2 e gr. 0,2032 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_{13}O$
C	74,69	74,33
H	11,55	11,50

Questa sostanza avrebbe dunque per formula più semplice $C_7H_{13}O$; molto probabilmente essa corrisponde ad un polimero di questa formula. L' esigua quantità di materiale che era a nostra disposizione, non ci permise di studiare ulteriormente ia sostanza in questione.

Saponificazione dell'olio di angelica arcangelica.

A buoni risultati ci condusse la saponificazione dell' olio. Messi 46 gr. circa di distillato in un pallone congiunto a refrigerante a

ricadere, si fanno bollire per parecchie ore con 25 gr. di potassa sciolti in 125 gr. di alcool. Aggiungendo la soluzione alcoolica di potassa al distillato, questo da giallo-chiaro, diventa rosso-bruno, colore che va facendosi sempre più intenso. Avvenuta la saponificazione e distillato l'eccesso di alcool, rimane nel pallone una massa molle gelatinosa, che è il sale o il miscuglio di parecchi sali potassici di uno o più acidi contenuti nell'olio essenziale di angelica. Per aggiunta di acqua fredda, il sapone formatosi non si scioglie, mentre alla superficie dell'acqua si vede galleggiare un liquido oleoso colorato in rosso-bruno, per separare il quale si distilla tutto il prodotto di saponificazione in corrente di vapor acqueo.

Col riscaldamento il sale potassico si scioglie, e quando la massa è entrata in ebollizione, comincia a distillare, assieme a molta acqua, un olio leggero colorato in verdognolo, e che ha un odore che ricorda quello dei terpeni.

Quest'olio per altro distilla assai difficilmente in corrente di vapore acqueo, e riesce assai più agevole il separarlo dalla soluzione del sale potassico mediante filtrazione, e raccoglierlo quindi con etere. Da 46 grammi di sostanza saponificata, si ottengono 18 gr. circa di quest'olio terpenico, separato dall'aqua mediante estrazione con etere. Il tentativo fatto di purificare questa sostanza oleosa mediante distillazione frazionata, non diede risultati soddisfacenti, giacchè a pressione ordinaria essa distilla da 240 a 270^{0}, senza che il termometro segni un punto fisso di ebollizione. Le prime frazioni sono incolore; l'ultima di esse è costituita da un liquido assai denso, come la glicerina, colorato leggermente in verde. Trattandosi evidentemente di un complicato miscuglio, questa parte del prodotto non venne ulteriormente studiata.

Acido metiletilacetico.

Il sale potassico otteuuto per saponificazione dell'olio, e liberato mediante filtrazione o per distillazione in corrente di vapore acqueo, dal liquido oleoso, che suormontava alla sua soluzione calda, si aggiunge acido solforico diluito per mettere in libertà l'acido o gli acidi, se si tratta di un miscuglio di sali potassici.

Si separa così una massa molle butirrosa, colorata in bianco sporco, che si filtra e si lava ripetutamente con acqua, per li-

berarla più che sia possibile dall' acido solforico e dal solfato di potassa. Siccome questa massa contiene molta acqua, così prima di metterla nel vuoto sopra acido solforico, si comprime per bene sotto il torchio fra carta bibula.

Le acque madri di quest' acido, raccolte nel filtrato, hanno un forte odore di acidi grassi, per separare i quali si tratta la soluzione con etere, nel quale detti acidi sono solubili.

Operate due o tre estrazioni, o distillato l'etere a bagno maria, rimane un liquido oleoso, colorato in rosso-scuro. A questo liquido si aggiunge bicarbonato di soda in eccesso; per tal modo gli acidi passano ai relativi sali sodici. Dalla soluzione così ottenuta si separano delle gocciolette oleose di color bruno, che facilmente vengono separate, mediante estrazione con etere. Distillato questo rimane una sostanza liquida, bruna, di odore fenolico assai pronunciato, e che per l'esigua sua quantità non si potè prendere in esame.

Dalla soluzione contenente il sale sodico, vien messo in libertà l'acido, trattandola con acido solforico diluito. Il liquido vien quindi distillato in corrente di vapor acqueo, continuando tale operazione sino a che il distillato non reagisce più acido.

Parte di questo distillato viene neutralizzata con carbonato di soda, ma in modo che il liquido sia debolmente acido; si concentra quindi a bagno maria e si precipita con nitrato d'argento. Si forma immediatamente un precipitato bianco, che è il sale argentico dell'acido.

Gr. 0,5060 di sale calcinati lasciarono per residuo gr. 0,2620 di argento metallico.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_9AgO_2$
Ag	51,77	51,67

I numeri dell'analisi dimostrano chiaramente trattarsi qui di un acido valerianico. Per determinare di quale degli acidi valerianici si trattasse, venne analizzato il sale calcico, giacchè questi cristallizzano con diverso numero di molecole di acqua a seconda della diversa costituzione degli acidi da cui essi derivano.

Gr. 0,6430 di sale perdettero gr. 0,1780 di acqua.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$
H_2O	27,68	27,10

L'analisi dimostra che questo sale cristallizza con cinque molecole di acqua, e corrisponderà quindi all'acido trimetilacetico o al metiletilacetico, giacchè i sali di calcio di entrambi questi acidi cristallizzano appunto con cinque molecole di acqua.

Siccome nell'essenza di angelica fu già riscontrato l' acido metiletilacetico, così è molto probabile che anche l' acido valerianico da noi isolato sia il metiletilacetico. Il sale di calcio dell' acido valerianico normale cristallizza invece con una sola molecola di acqua, e quello dell'acido isovalerianico con tre.

Si determinò anche la calce contenuta in questo sale, operando coi soliti mezzi.

Gr. 0,4740 di sale anidro calcinati lasciarono per residuo gr. 0,1116 di ossido di calcio.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_5H_9O_2)_2Ca$
CaO	23.54	23,14

Acido ossipentadecilico.

Già si disse come trattando il distillato dell' olio essenziale di angelica con potassa alcoolica, e facendo bollire per parecchie ore, distillato poi l'alcool si ottenga una massa solida gelatinosa, che è il sale potassico di un acido in esso contenuto. Quest'acido messo in libertà per trattamento con acido solforico diluito, venne filtrato e seccato, e si ottenne così una massa solida colorata in giallo sporco, di odore caratteristico di acidi grassi. Prima di trovare un mezzo adatto di cristallizzazione per questa sostanza, si fecero varie prove con parecchi solventi. Nell'alcool etilico essa è assai solubile, e dal solvente freddo si separa in polvere amorfa. Molto solubile è anche nell' etere acetico, dal quale cristallizza sotto forma di piccoli mammelloncini bianchi. L' acetone, l' alcool amilico, il benzolo sono pure mezzi di cristallizzazione poco adatti. Nell'etere petrolico invece tale sostanza è assai poco solubile, spe-

cialmento quando ha raggiunto un certo grado di purezza; da questo solvente si separa sotto forma di finissima polvere bianca.

L' etere solforico meglio di tutti si presta per avere in breve tempo questo acido allo stato di perfetta purezza. Si scioglie la sostanza, previamente seccata nel vuoto su acido solforico, in una certa quantità di etere, e la soluzione rosso-bruna così ottenuta, si decolora agitandola con carbone animale. Si filtra e si distilla parte dell'etere. Dopo tre o quattro cristallizzazioni, si ha una sostanza perfettamente bianca, costituita dall'insieme di minutissimi aghetti raggruppati in stellette.

Dalla saponificazione di cinquanta grammi di olio distillato si ottennero otto grammi circa di acido puro, non tenendo conto di quello rimasto nelle acque madri, dalle quali si può riçavare in discreta quantità, mediante altre cristallizzazioni. Questo acido fonde a 84°.

Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1991 di sostanza diedero gr. 0,5076 di CO_2 e gr. 0,2080 di H_2O.

II. gr. 0,1956 di sostadza diedero gr. 0,5023 di CO_2 e gr. 0,2050 di H_2O.

III. gr. 0,1872 di sostanza diederc gr. 0,4778 di CO_2 e gr. 0,1957 di H_2O.

IV. gr. 0,1822 di sostanza diedero gr. 0,4646 di CO_2 e gr. 0,1907 di H_2O.

In cento parti:

	trovato				calcolato per $C_{15}H_{30}O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	69,53	70,03	69,60	69,54	69,76
H	11,61	11.64	11,61	11,62	11,63

I numeri dati dalle diverse analisi conducono concordemente alla formula $C_{15}H_{30}O_3$, ciò che fa supporre trattarsi in questo caso di un ossiacido e precisamente di quello corrispondente all'acido grasso a 14 atomi di carbonio che è il pentadecilico.

Questo ossiacido non era peranco conosciuto, mentre era già noto l'acido ossipalmitico a 16 atomi di carbonio, e l'ossimiristico a 15; quest'ultimo, come si disse, già isolato dall' essenza di angelica da Rud. Müller.

Tale ossiacido che verrà d'ora innanzi chiamato *ossipentadecilico*, non esiste allo stato libero nell'olio essenziale, ma vi deve esistere legato sotto forma di etere, od in altra maniera, poichè esso non vien punto estratto agitando l' olio con una soluzione acquosa di potassa al 5 $^0/_0$.

L'acido ora descritto è insolubile nell'acqua tanto a freddo quanto a caldo, ed allo stato puro è poco solubile anche nell' etere. Riscaldato in tubo chiuso a 130^0 con acido solforico diluito resta inalterato.

Nel liquido che servì a purificare quest'acido, debitamente esaminato, non venne riscontrata la presenza di altre sostanze.

Per determinare con maggiore sicurezza la formula di questo ossiacido, e per maggiormente conoscerne le proprietà, se ne fecero parecchi derivati, che man mano vennero analizzati.

Sale baritico. — Si scioglie un grammo circa di acido puro in alcool caldo; vi si aggiungono alcune goccie di ammoniaca alcoolica, sino a che la soluzione reagisce debolmente alcalina. Per tal modo si forma il sale ammonico dell' acido ossipentadecilico, che per raffreddamento si separa dalla soluzione, rapprendendosi in una massa bianca gelatinosa. Alla soluzione calda del sale ammonico si aggiunge cloruro di bario in eccesso. Si forma tosto un precipitato bianco polverulento e pesante che è il sale di bario dell'acido.

Dopo averlo lavato e seccato, lo si fece bollire per alcun tempo con etere solforico, e per asportare alcune traccie di acido libero. Gr. 0,3678 di sale calcinati diedero gr. 0,1306 di solfato di bario.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$
Ba	20,87	21,04

Il *sale di rame* dell'acido ossipentadecilico, si ottiene sotto forma di un precipitato color verde, trattando una soluzione alcoolica dell' acido, con una soluzione pure alcoolica di acetato di rame. Tanto il sale di rame quanto quello di bario non contengono acqua di cristallizzazione.

Acido acetilossipentadecilico.

L'acido ottenuto dall'olio di angelica dà facilmente un derivato acetilico. Infatti aggiungendo del cloruro di acetile ad un grammo di sostanza, e diluendo la soluzione con acqua, dopo aver eliminato l'eccesso di cloruro di acetile, si forma tosto un precipitato bianco fioccoso, che è il composto acetilico dell'acido, in cui l'idrogeno dell'ossidrile è sostituito dall'acetile:

$$C_{15}H_{29}(OH)O_2 + CH_3COCl = HCl + C_{15}H_{29}(O \,.\, COCH_3)O_2.$$

Messo il precipitato su filtro, lo si lava ripetutamente con acqua, sino a che le acque di lavaggio non si intorbidano più con nitrato di argento. Raccolto il precipitato e seccato nel vuoto su acido solforico, vien cristallizzato dall'etere petrolico, solvente che meglio si presta allo scopo. Dopo poche cristallizzazioni, si ottiene una massa cristallina bianca, costituita da leggere squamette di splendore madreperlaceo, che fondono a 59°.

I numeri ottenuti dall'analisi di questo composto dimostrano chiaramente che la sostanza ottenuta è veramente il derivato acetilico del nostro ossiacido:

Gr. 0,1804 di sostanza diedero gr. 0,4498 di CO_2 e gr. 0,1742 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{29}(CH_3CO)O_3$
C	68,00	68,00
H	10,72	10,66

Acido bromopentadecilico.

L'ossidrile dell'ossiacido finora studiato, viene facilmente sostituito dagli alogeni.

Il composto bromurato si prepara chiudendo in tubo di vetro una certa quantità di sostanza addizionata di acido bromidrico, e precisamente nel rapporto di 15 cmc. di acido per 3 gr. di sostanza. Il tubo viene scaldato poi per due giorni a bagno maria.

Dopo tale trattamento si ha una massa giallastra, di lucentezza grassa, molto compatta e che molto facilmente vien separata dalla

soluziono di acido bromidrico. Ridotta in polvere, vien messa nel vuoto su potassa solida, per averla completamente libera da acido bromidrico.

L' etere petrolico si presta benissimo per cristallizzare questo composto, che allo stato di purezza si presenta sotto forma di una sostanza bianca, risultante dall' insieme di minutissime scagliette di lucentezza madreperlacea. Tale composto bromurato fonde a 65^0, e contiene un solo atomo di bromo, come dimostra l' analisi fattane :

Gr. 0,2078 di sostanza diedero gr. 0,1178 di AgBr.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{29}BrO_2$
Br	24,12	24,92

Il tentativo fatto di ridurre questo composto con amalgama di sodio in soluzione alcalina per arrivare all'acido grasso $C_{15}H_{30}O_2$, riuscì infruttuoso, poichè si riottienne l'ossiacido $C_{15}H_{30}O_3$.

Acido jodopentadecilico.

Scaldando l' ossiacido in tubo chiuso a 160^0 con acido jodidrico concentrato, in soluzione acetica, si ottiene una massa cristallina, che si getta in acqua, e ai tratta con anidride solforosa, per eliminare il jodio; si filtra e si secca nel vuoto.

Il riscaldamento riesce però superfluo, giacchè la reazione avviene anche a freddo. Infatti aggiungendo direttamente acido jodidrico alla sostanza, dapprima si ha una completa soluzione, ma dopo ventiquattro ore si separa in bei cristalli il composto jodurato.

Questo composto vien cristallizzato dall' alcool, e nell'aspetto è affatto simile al composto bromurato; fonde però a temperatura alquanto superiore e precisamente a 78-79^0. Anche quest' ultimo derivato alogenato, contiene un solo atomo di jodio.

Gr. 0,2149 di sostanza diedero gr. 0,1392 di AgJ.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{29}JO_2$
J	35,00	34,51

A questo punto finiscono le mie ricerche, dolente di non averle potuto completare per mancanza di tempo, ed in parte anche per scarsità di materiale.

Riassumendo, dalla parte meno volatile dell'essenza di angelica arcangelica, vennero da me isolati i seguenti suoi componenti:

1° Composto corrispondente alla formula $C_{32}H_{62}O_5$.

2° Sostanza neutra contenuta nel residuo della distillazione.

3° Composto di natura terpenica.

4° Traccio di sostanza fenolica.

5° Acido metiletilacetico.

6° Acido ossipentadecilico.

Sento poi il dovere di porgere vivi ringraziamenti al mio chiarissimo maestro signor Prof. G. Ciamician ed all' egregio signor dottor P. Silber, i quali coll'opera e coi loro consigli mi appianarono le difficoltà che incontrai nel mio presente lavoro.

Bologna, giugno 1896.

Sulla fenilcumalina;

memoria di FERRUCCIO SEVERINI.

(Estratto dalla tesi di laurea).

(Giunta il 25 luglio 1896).

Due anni fa Ciamician e Silber [1] scoprirono nell'estratto della vera corteccia di *coto* una nuova sostanza molto simile alla *paracotoina* [2],

$$(CH_2O_2) : C_6H_3 \,.\, C_5H_3O_2$$

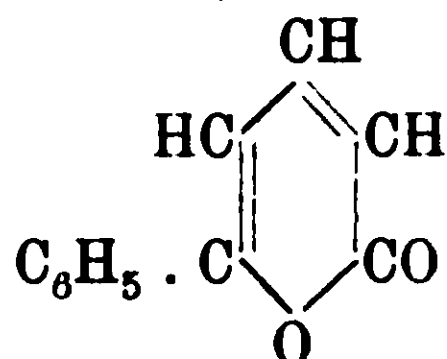
della formola empirica

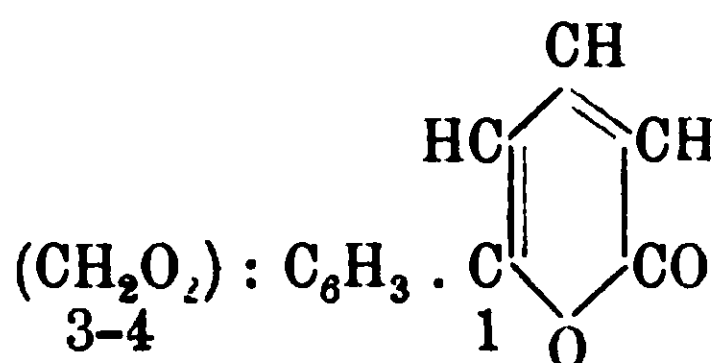
$$C_{11}H_8O_2 .$$

[1] Gazz. chim. ital. t. XXIV, I, 1894. — Berichte, 27, 841.

[2] Ciamician e Silber, idem, t. XXIII, p. II, 1893.

I predetti autori considerarono il nuovo composto come paracotoina senza il biossimetilene, ed in base al suo comportamento supposero che fossero l'*α-fenilcumalina*

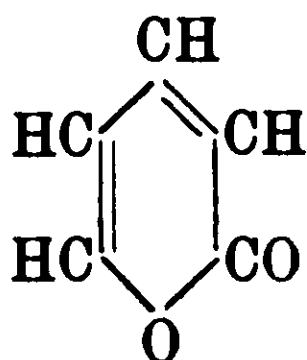
```
          CH
       HC/ \\CH
         ||   |
$C_6H_5$ . C\  /CO
          O
```

Per tal modo la paracotoina veniva ad essere la *biossimetilenfenilcumalina* della formula :

```
                        CH
                     HC/ \\CH
                       ||   |
($CH_2O_2$) : $C_6H_3$ . C\  /CO
   3-4                1  O
```

Ma i tentativi di Ciamincian e Silber per ottenere dalla nuova sostanza la reazióne caratteristica per i derivati cumalinici, cioè la trasformazione di questi in derivati della piridina, allora fallirono.

Per invito appunto dei sopracitati autori io ho ritentato l'azione dell'ammoniaca sul nuovo composto, da essi trovato nella corteccia di coto, e sono riuscito a trasformarlo nei corrispondenti derivati piridici; dimostrando con tutta certezza che la sostanza in questione è veramente l'*α-fenilcumalina.*

Mi sento qui in dovere di ringraziare vivamente il Prof. G. Ciamician ed il dottor P. Silber, che furono larghi di consiglio e di aiuto durante questo non breve mio lavoro.

La *fenilcumalina* appartiene, come indica il suo nome, ai derivati della *cumalina*, che è il δ-lattone più semplice, contenente due doppii legami

```
     CH
  HC/ \\CH
    ||   |
  HC\  /CO
     O
```

La cumalina, ottenuta da Pechmann (1) dall'*acido cumalinico*, è la sostanza madre della *cumarina*, donde il suo nome, dell'*acido cumalinico* (2), dell'*acido isodeidroacetico* o *mesitenlattoncarbonico* (3), del *mesitenlattone* (4), della *trimetilcumalina* (5), dell'*acido citracumalico* (6), dell'*etere dell'acido 6-ossietil-α-piron-3-5-dicarbonico* (7), della *fenilcumalina* (8), della *paracotoina* o *biossimetilenfenilcumalina* (9), della *dimetilfenilcumalina* (10) e della *dimetilparacotoina* (11). La cumalina si può anche chiamare *α-piron* per distinguerla dal suo isomero *γ-pirone.*

A questi composti si possono aggiungere anche l'*acido deidroacetico* (12) e l'*acido deidrobenzoilacetico* (13), che derivano da un anello molto simile all'*α-pironico,* cioè dall'anello *pironone* o *chetoidropirenico.*

Tutte queste sostanze più o meno facilmente assumono acqua passando nei corrispondenti ossiacidi, come pure quasi tutti si combinano coll'ammoniaca per dare derivati della piridina.

La *fenilcumalina* essendo un composto non saturo dà prodotti di addizione cogli alogeni, i quali prodotti però sono poco stabili e passano spontaneamente in prodotti di sostituzione, ciò che porterebbe a considerare, come si è già notato, i derivati cumalinici piuttosto come composti aromatici che come corpi da ascriversi alla serie grassa.

Infatti risulta dai lavori di Ciamician e Silber (14) che la fenilcumalina per azione del bromo dà, analogamente alla paracotoina, una *monobromofenilcumalina,*

$$C_{11}H_7BrO_2 ,$$

(1) Liebig's Annalen, **264**, 261.
(2) Pechmann, Berichte, **17**, 937.
(3) Hantzsch, Liebig's Annalen, **222**, 9.
(4) Hantssch, idem, **222**, 16.
(5) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I, 1894.
(6) Nieme e Pechmann, Liebig's Annalen **261**, pag. 190.
(7) Gutbzeit e Dressel, Berichte, **22**, 1418. — Liebig's Annalen, **262**, 89.
(8, 9, 10, 11) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I, 1894.
(12) Feist, Liebig's Annalen **257**, 253.
(13) Feist, Berichte, **26**, 8726.
(14) Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I, 1894.

così pure per diretta azione dell' acido nitrico a caldo si ottiene un *derivato nitrico* della formola:

$$C_6H_5 \,.\, C_5H_2(NO_2)O_2 \,.$$

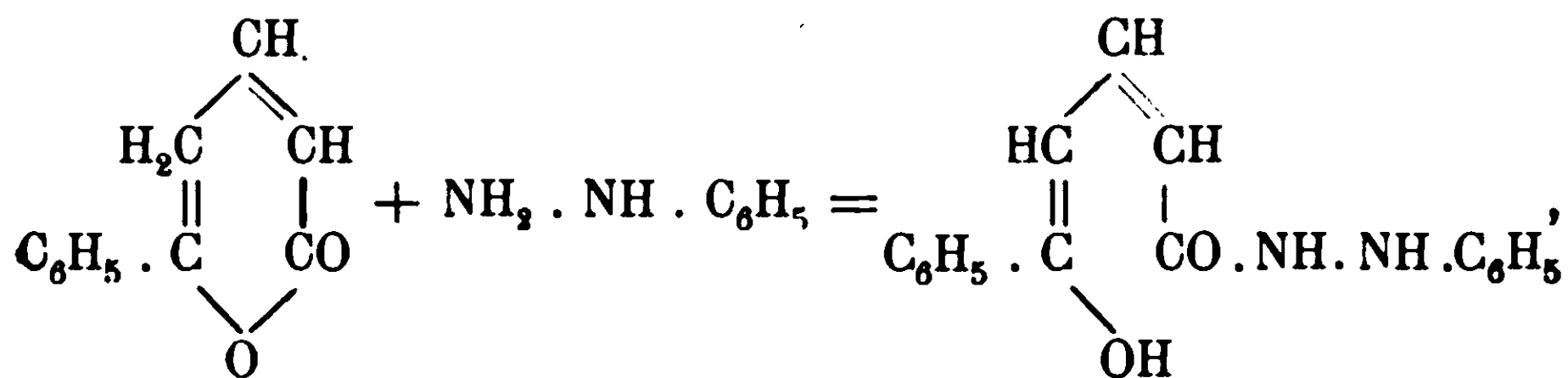
La fenilcumalina reagisce colla *fenilidrazina* dando un composto della formola bruta,

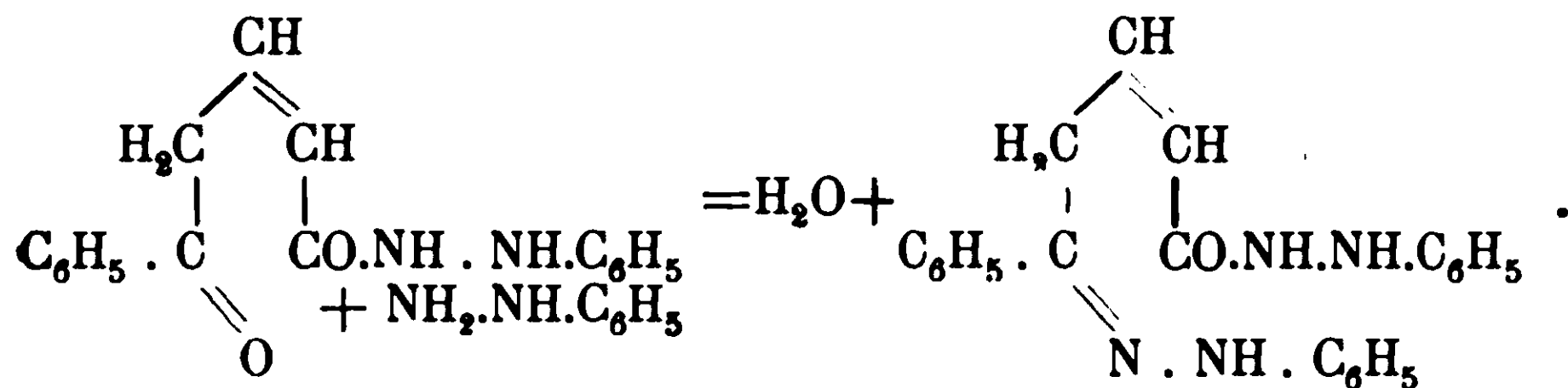
$$C_{23}H_{22}N_4O \,,$$

e la sua formazione si può spiegare coll'equazione:

$$C_{11}H_8O_2 + 2C_6H_5NH \,.\, NH_2 = H_2O + C_{23}H_{22}N_4O \,.$$

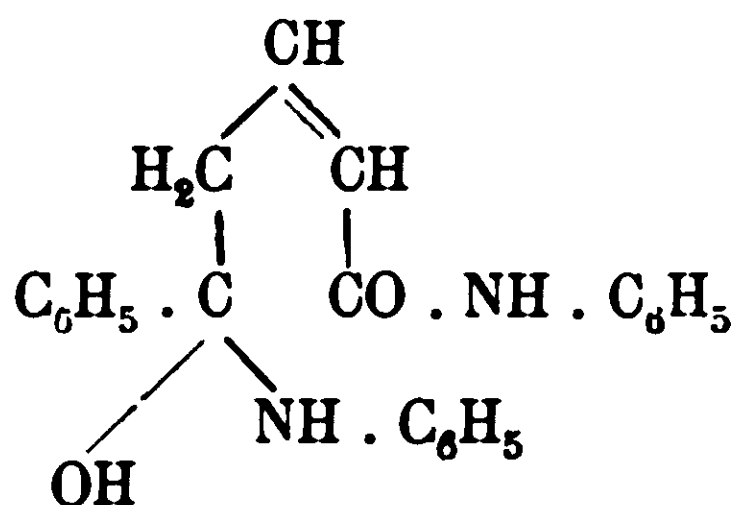
Si può supporre che la prima per azione di una molecola di fenilidrazina l'anello si apra, formandosi l'idrazide della formola,

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ & \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown & \\ H_2C & & CH \\ \| & & | \\ C_6H_5 \,.\, C & & CO \\ & \diagdown \;\; \diagup & \\ & O & \end{array} + NH_2 \,.\, NH \,.\, C_6H_5 = \begin{array}{ccc} & CH & \\ & \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown & \\ HC & & CH \\ \| & & | \\ C_6H_5 \,.\, C & & CO \,.\, NH \,.\, NH \,.\, C_6H_5 \\ & \diagdown & \\ & OH & \end{array} ,$$

questa passa nella forma chetonica, la quale reagendo con un'altra molecola di fenilidrazina dà l'idrazone

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ & \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown & \\ H_2C & & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 \,.\, C & & CO.NH \,.\, NH.C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown & & + NH_2.NH.C_6H_5 \\ O & & \end{array} = H_2O + \begin{array}{ccc} & CH & \\ & \diagup \;\; \diagdown\!\!\diagdown & \\ H_2C & & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 \,.\, C & & CO.NH.NH.C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown & & \\ N \,.\, NH \,.\, C_6H_5 & & \end{array} .$$

Anche l'*anilina* reagisce colla fenilcumalina, ma in questo caso non si elimina acqua; il prodotto, che si ottiene, corrisponde alla formola,

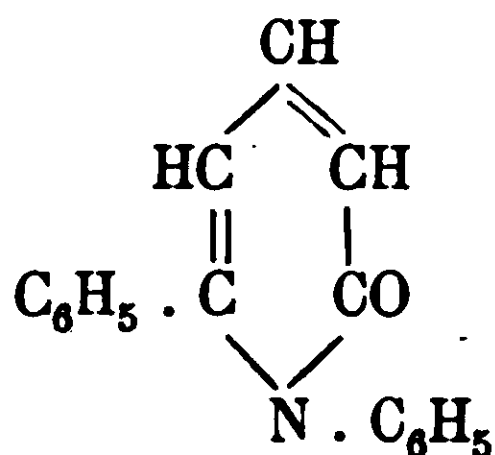
$$C_{11}H_8O_2 \,.\, 2NH_2 \,.\, C_6H_5 \,,$$

e, per ragioni che vedremo più tardi, gli si può attribuire la seguente costituzione :

```
              CH
             /  \\
          H2C    CH
           |      |
   C6H5 . C      CO . NH . C6H5
         / \
        /   NH . C6H5
      OH
```

Se si bolle questo composto anilico con acido cloridrico concentrato si forma una sostanza della tormola bruta

$$C_{17}H_{13}NO ,$$

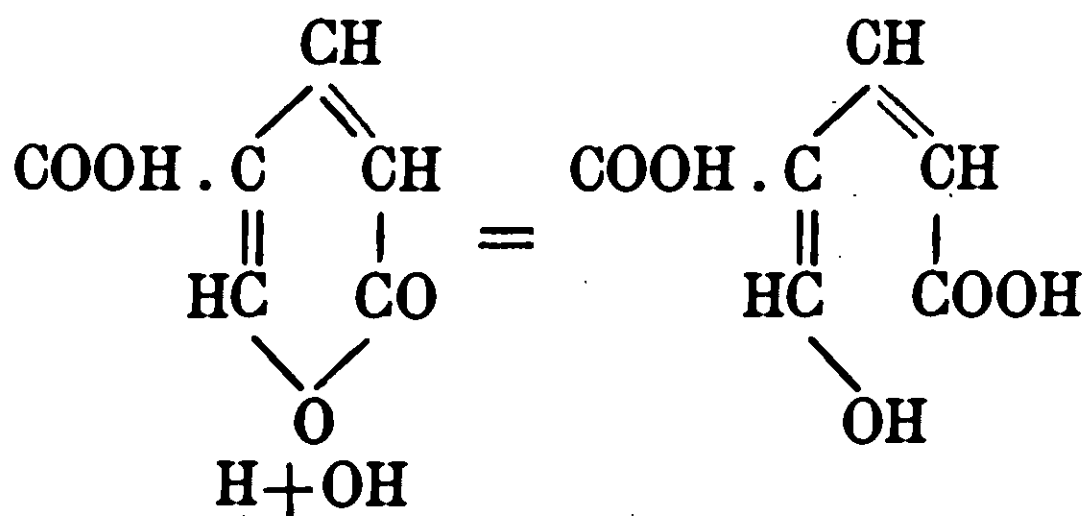
e che si origina dal prodotto anilico per eliminazione di una molecola di acqua e di una di anilina, esso è l'*n-fenil-α-fenil-α′-piridone :*

```
              CH
             /  \\
           HC    CH
           ||     |
   C6H5 . C      CO
           \    /
            N . C6H5
```

Gli *alcali caustici ed i carbonati alcalini* sciolgono la fenilcumalina lentamente a freddo, più prontamente a caldo; le soluzioni hanno color giallo e mandano odore di *acetofenone.*

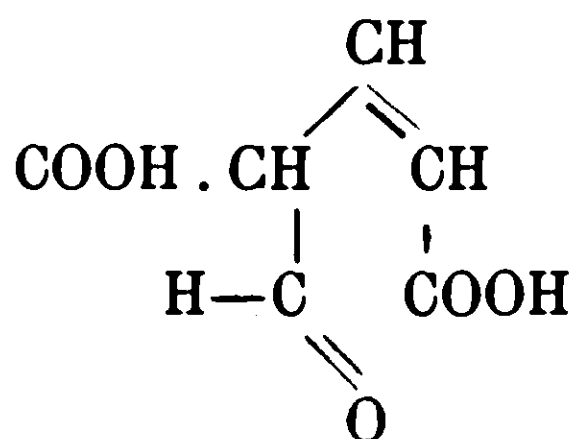
La formazione di acetofenone dalla fenilcumalina si spiega nello stesso modo, col quale ci si rende ragione della formazione di acido formilacetico dall'acido cumalinico.

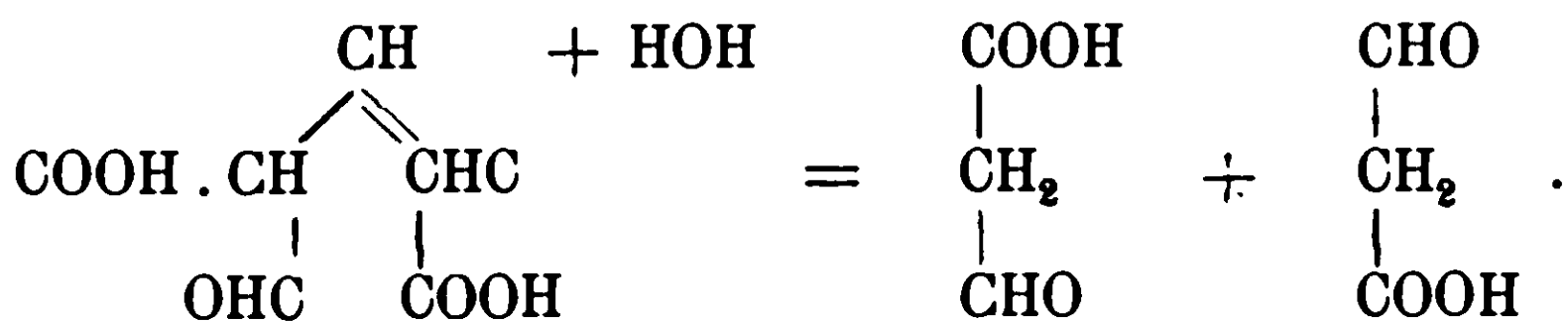
Pechmann ([1]) ha trovato che l'*acido cumalinico* per azione degli alcali si decompone in due molecole di *acido formilacetico.*

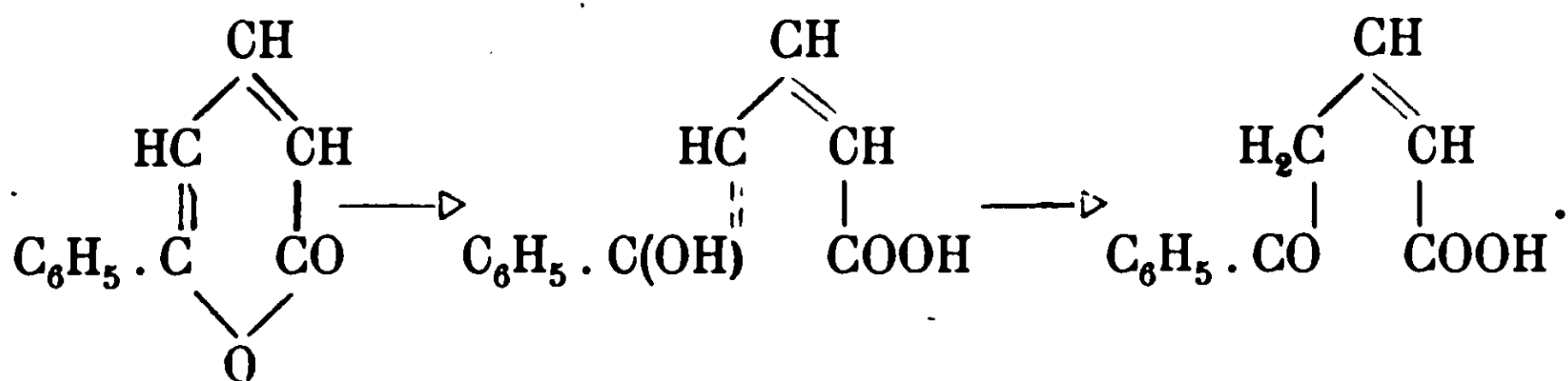
Nella prima fase della reazione l'acido cumalinico viene trasformato in un δ-ossiacido,

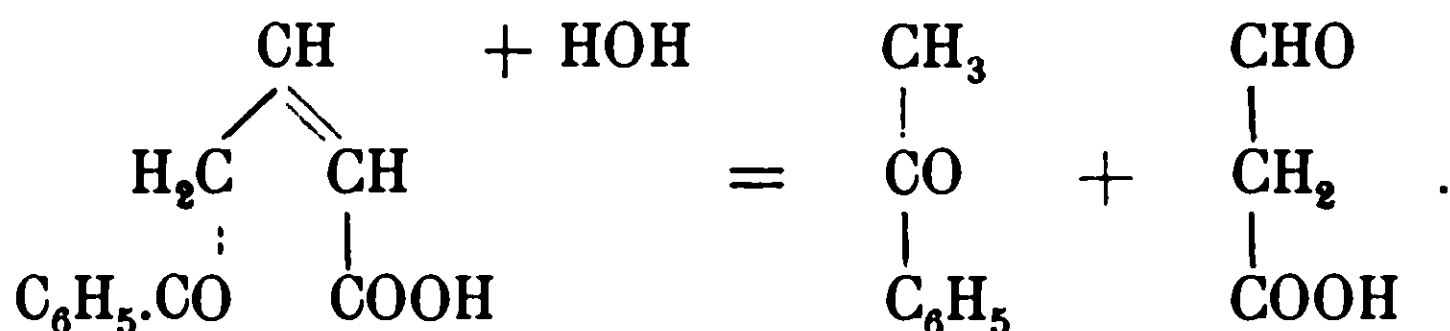
```
              CH                          CH
             /  \\                       /  \\
   COOH . C      CH            COOH . C      CH
          ||      |      =            ||      |
          HC     CO                   HC     COOH
            \   /                       \
              O                          OH
            H+OH
```

([1]) Liebig's Annalen, 264, 261.

questo passa nella sua forma tautomera, dando un acido aldeidico,

```
                 CH
                /  \\
     COOH . CH      CH
            |       |
         H—C        COOH
            \\
              O
```

che, assumendo nuova acqua, si scinde in due molecole di acido formilacetico

```
              CH        + HOH       COOH          CHO
             /  \\                   |             |
  COOH . CH      CHC           =    CH2     +     CH2   .
          |      |                   |             |
         OHC     COOH               CHO           COOH
```

Applicando questo modo di vedere alla fenilcumalina abbiamo:

```
        CH                         CH                          CH
       /  \\                       /  \\                        /  \\
     HC     CH                   HC     CH                  H2C     CH
     ||     |   ——▷              ¦      |      ——▷           |      |     .
C6H5 . C    CO         C6H5 . C(OH)     COOH        C6H5 . CO       COOH
        \  /
         O
```

L'acido beuzoilcrotonico si appropria un'altra molecola di acqua scindendosi in *acetofenone* ed in *acido formilacetico*

```
           CH        + HOH       CH3             CHO
          /  \\                   |               |
      H2C     CH           =     CO       +      CH2    .
        :     |                   |               |
  C6H5.CO     COOH               C6H5            COOH
```

Dal liquido alcalino si ottiene per acidificazione un acido molto simile all'acido paracotoinico, sotto forma di un precipitato amorfo, probabilmente polimerizzato, che non si è potuto analizzare ([1]).

([1]) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I, 1894.

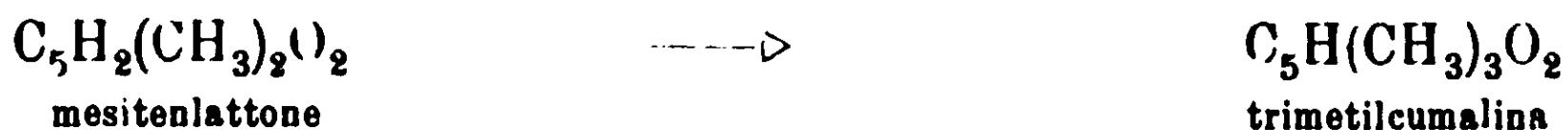
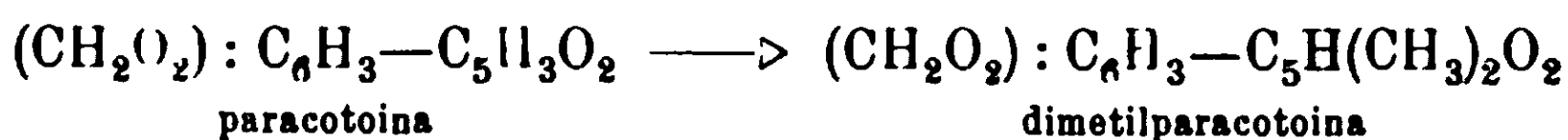
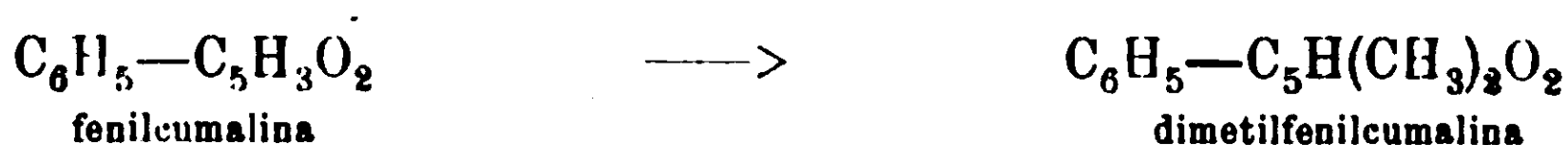
Fondendolo con potassa la fenilcumalina si ottiene *acido benzoico*, protraendo la fusione si forma contemporaneamente l'*acido p-difenilmonocarbonico* ([1]), che si forma anche per fusione con potassa del benzoato potassico ([2]).

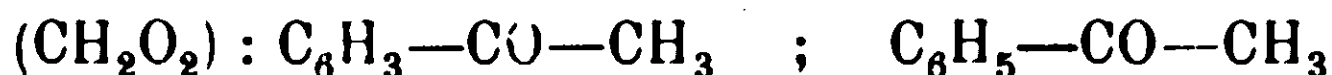
Ciamician e Silber ([3]) hanno trovato che la fenilcumalina, la paracotoina o biossimetilenfenilcumalina e il mesitenlattone per aziono degli joduri alcoolici in presenza di potassa dànno derivati alchilati, nei quali però il radicale alcoolico è direttamente unito al carbonio.

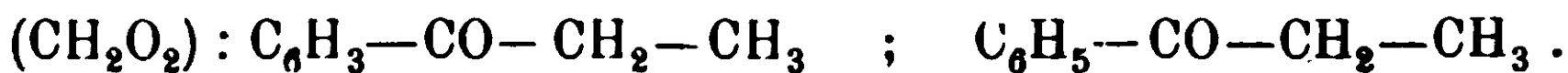
Prepararono così una *dimetilfenilcumalina*, una *dimetilparacotoina* ed un *metilmesitenlattone* o *trimetilcumalina*, nei quali la posizione dei metili non è determinata

$$\underset{\text{fenilcumalina}}{C_6H_5—C_5H_3O_2} \longrightarrow \underset{\text{dimetilfenilcumalina}}{C_6H_5—C_5H(CH_3)_2O_2}$$

$$\underset{\text{paracotoina}}{(CH_2O_2):C_6H_3—C_5H_3O_2} \longrightarrow \underset{\text{dimetilparacotoina}}{(CH_2O_2):C_6H_3—C_5H(CH_3)_2O_2}$$

$$\underset{\text{mesitenlattone}}{C_5H_2(CH_3)_2O_2} \longrightarrow \underset{\text{trimetilcumalina}}{C_5H(CH_3)_3O_2}$$

La paracotoina e la fenilcumalina per ebollizione con gli alcali dànno rispettivamente *acetopiperone* ed *acetofenone*,

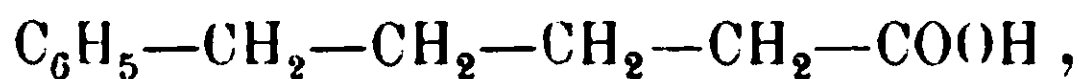
$$(CH_2O_2):C_6H_3—CO—CH_3 \quad ; \quad C_6H_5—CO—CH_3$$

i loro composti bimetilati dànno *omoacetopiperone* ed *etilfenilchetone :*

$$(CH_2O_2):C_6H_3—CO—CH_2—CH_3 \quad ; \quad C_6H_5—CO—CH_2—CH_3 .$$

Una differenza però, degna di essere ricordata, passa tra la fenilcumalina e la dimetilfenilcumalina; mentre Ciamician e Silber hanno dimostrato che la fenilcumalina per riscaldamento in tubo chiuso con acido cloridrico fumante dà un polimero, che ha secondo

([1]) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital., t. XXV, p. II. — Berichte, 28, 1549.
([2]) Barth e Schreder, Monat. Ch., III, 808.
([3]) Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I; t. XXIII, p. II.

le mie ricerche la formola raddoppiata, la dimetilfenilcumalina con questo trattamento non si altera.

L'α-fenilcumalina per completa *riduzione* doveva dare un acido della formola :

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH\ ,$$

cioè l' *acido δ-fenilvalerianico*, quello stesso, che venne preparato da Baeyer e Jackson [1] per azione dell' acido jodidrico sull'acido idrocinnamilacrilico e da Fittig ed Hoffmann [2] per riduzione con amalgama di sodio dell'acido $\alpha\beta$-fenilpentenico; queste previsioni si avverarono completamente. Facendo agire l' amalgama di sodio o meglio l'acido jodidrico in tubo chiuso sulla fenilcumalina ottenni un prodotto che non è altro che l'acido δ-fenilvalerianico.

Strano è il modo di comportarsi della fenilcumalina rispetto ai fenoli; essa ha la proprietà di combinarsi colle sostanze di natura fenica per dare composti molecolari ben caratterizzati, i quali non possono esistere che allo stato solido. Così si combina colla *cotoina* od etere monometilico della benzoilfloroglucina per dare la così detta *dicotoina* di Iobst e Hesse [3], colle tre *biossibenzine* [4], di più, come io ho riscontrato, coll'*acido picrico* e coll'*acido salicilico*.

Questa capacità di combinazione della fenilcumalina pare sia limitata ai soli fenoli, in fatti una prova coll'acido ossalico diede risultato negativo.

Come la fenilcumalina si comporta rispetto ai fenoli anche la dimetilfenilcumalina, perchè ho trovato che questa può combinarsi coll'idrochinone per dare un composto del tutto simile ai precedenti.

Ho già detto che per azione dell'anilina sulla fenilcumalina ottenni un prodotto della formola bruta

$$C_{23}H_{22}N_2O_2$$

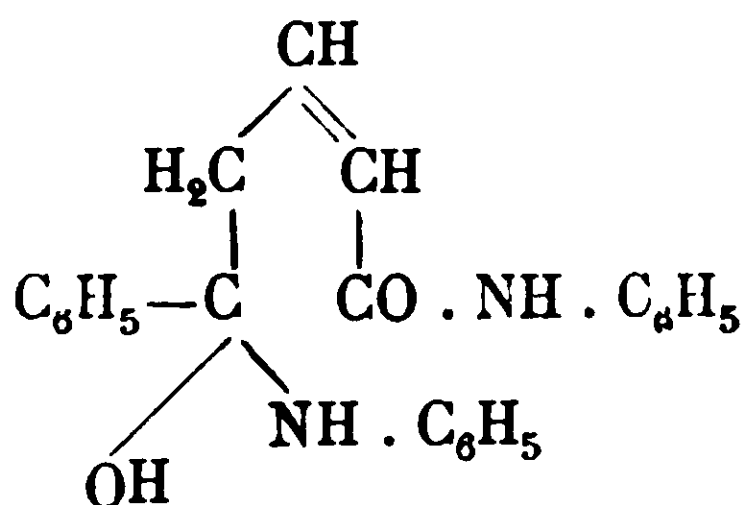
(1) Berichte, **13**, 122.

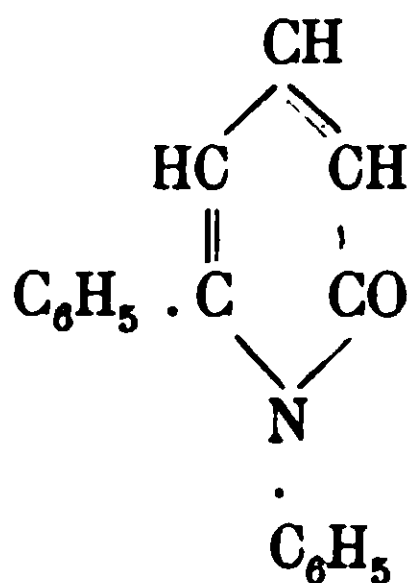
(2) Liebig's Annalen, **283**, 314.

(3) Liebig's Annalen **282**, 191.

(4) Ciamician e Silber, Gazz. chim. ital., t. XXV, p. II.

al quale si può attribuire la seguente costituzione,

```
            CH
           /  \\
       H2C      CH
        |        |
C6H5 — C        CO . NH . C6H5
       / \
      /   NH . C6H5
    OH
```

esso non è solubile nei carbonati alcalini, nè viene decomposto a freddo dalla potassa, invece per ebollizione con acido cloridrico concentrato perde acqua ed anilina e passa ad un composto, che corrisponde all'*α-fenil-n-fenil-α′-piridone*

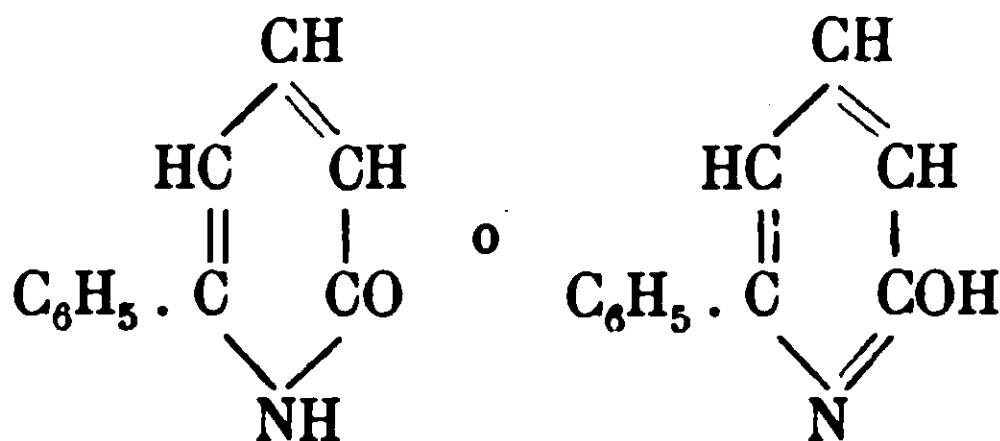
```
            CH
           /  \\
         HC    CH
         ||     |
  C6H5 . C     CO
          \   /
            N
            .
           C6H5
```

La trasformazione dei derivati cumalinici in derivati della piridina essendo una prova certa della loro costituzione, io mi sono occupato più specialmente riguardo alla fenilcumalina di questa reazione, ed ottenni risultati insperati.

L'azione diretta dell'ammoniaca tentata in tutti i modi da Ciamician e Silber aveva dato risultato negativo, pensai allora di ricorrere ad un artificio.

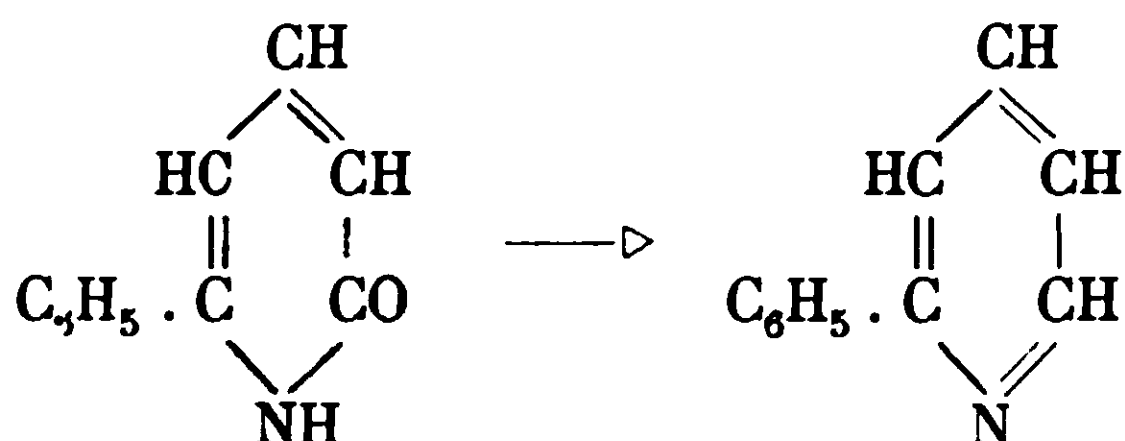
Bollendo la fenilcumalina con acetato ammonico sciolto nell'acido acetico glaciale e poscia diluendo con acqua ottenni una sostanza, che l'analisi rivelò corrispondere alla formola:

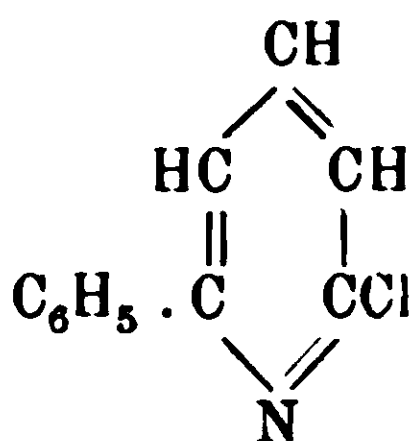
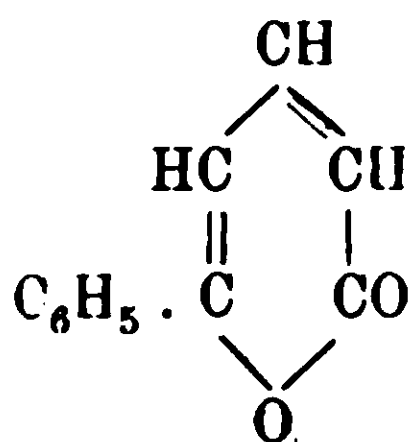
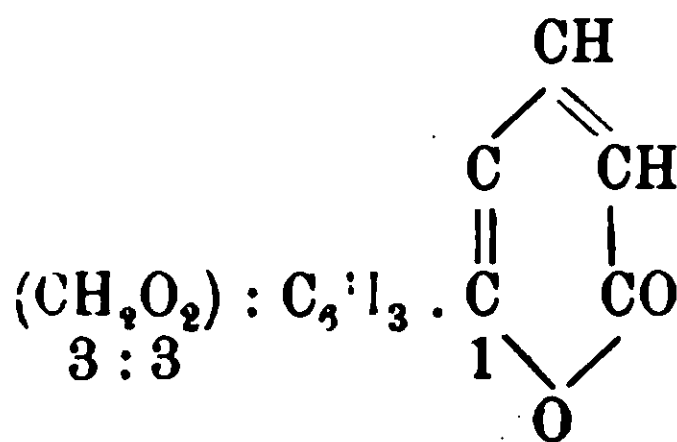
$$C_{11}H_9NO$$

e che doveva essere l'*α-fenil-α′-piridone*

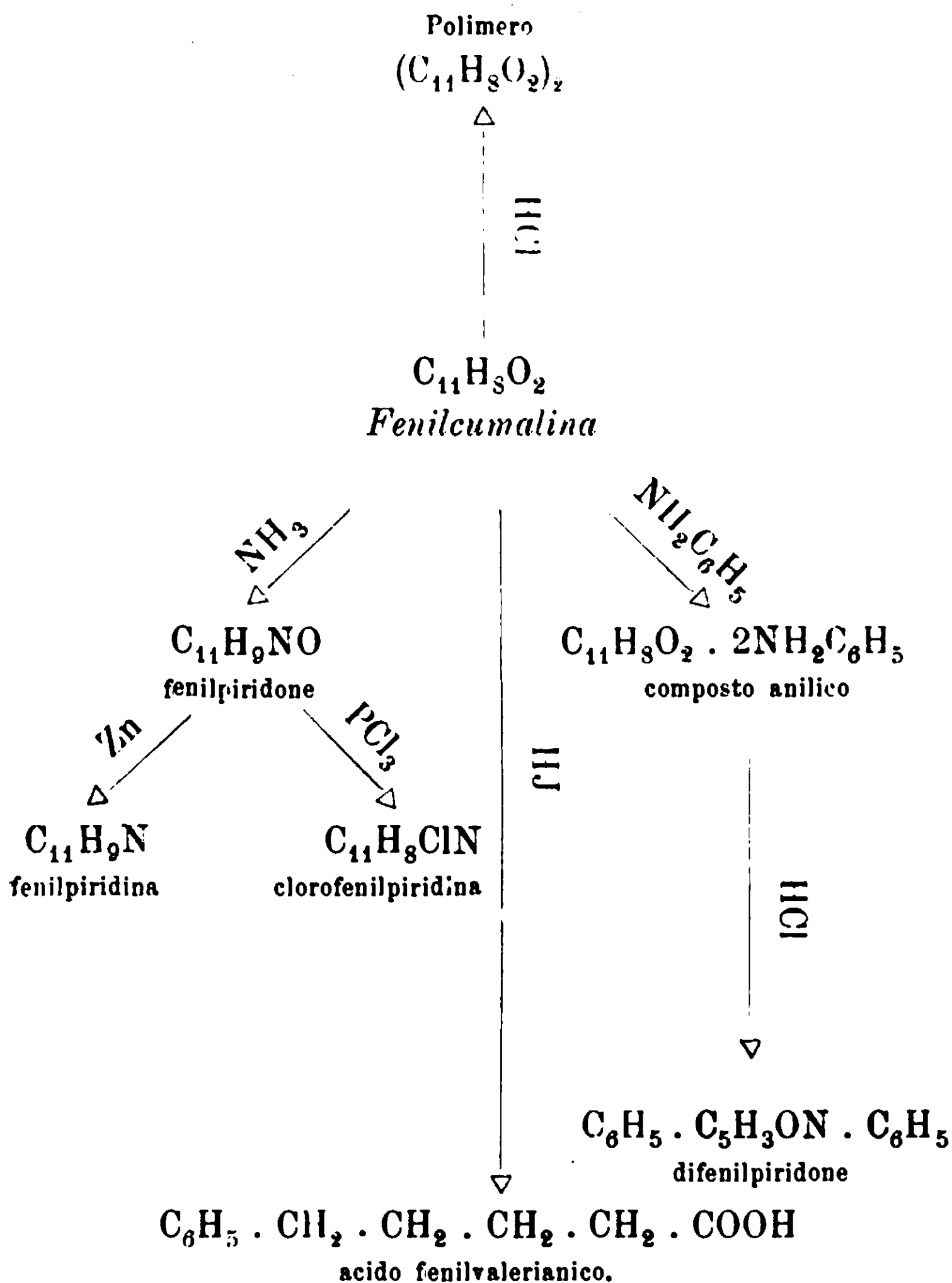
```
          CH                         CH
         /  \\                      /  \\
       HC    CH                   HC    CH
       ||     |         o         ||     |
C6H5 . C     CO          C6H5 . C     COH
        \   /                      \   //
         NH                          N
```

Se questa sostanza aveva la costituzione attribuitale, era da aspettarsi che essa fosse una debole base, e per l'appunto si scioglie nell'acido cloridrico fumante per dare un cloridrato, che viene però subito decomposto dall'acqua; analogamente si comportano il suo cloroaurato ed il suo cloroplatinato.

Di più per distillazione con polvere di zinco dell'α-fenil-α'-piridone ottenni l'*ortofenilpiridina*

```
            CH                            CH
           /  \\                         /  \\
         HC    CH                      HC    CH
         ||    |        ——▷            ||    |
C6H5 .   C     CO             C6H5 .   C     CH
          \   /                         \   //
           NH                             N
```

e per azione del tricloruro di fosforo sullo stesso piridone ottenni la *clorofenilpiridina* corrispondente:

```
            CH
           /  \\
         HC    CH
         ||    |
C6H5 .   C     CCl
          \   //
            N
```

Rimane così dimostrato che la nuova sostanza scoperta da Ciamician e Silber nella corteccia di coto è veramente l'*α-fenilcumalina* e con ciò rimane pure senza alcun dubbio dimostrata anche la costituzione della *paracotoina*, che è quindi una *biossimetilenfenilcumalina*

```
            CH                                        CH
           /  \\                                     /  \\
         HC    CH                                   C    CH
         ||    |                                    ||   |
C6H5 .   C     CO            (CH2O2) : C6H3 .       C    CO
          \   /                3 : 3               1 \   /
            O                                          O

       fenilcumalina                             paracotoina
```

Nel seguente specchietto ho riassunto i risultati del mio lavoro:

Parte sperimentale.

Il prodotto greggio da me adoperato fu quello rimasto dalle loro ricerche al Prof. G. Ciamician ed al dottor P. Silber, che gentilmente me lo favorirono; esso proveniva dalla casa Merk e conteneva tutte le sostanze cristalline della vera corteccia di coto, tranne la cotoina, che era già stata separata nella fabbrica.

Si presentava come una massa cristallina dura, di color giallognolo ed era imbevuta dell'olio essenziale della corteccia.

Venne purificato secondo il metodo degli autori sunnominati,

cioè torchiandolo prima fortemente per liberarlo dalla maggior parte dell'olio, poscia cristallizzandolo dall'etere, nel quale non è solubile la paracotoina, infine dall'alcool sino a che ebbi una sostanza, che costantemente fondeva a 68° — tale è precisamente il punto di fusione della fenilcumalina purissima.

Hesse (¹) dà per la fenilcumalina il punto di fusione 61-62° e perciò crede che il prodotto descritto da Ciamician e Siiber avesse contenuto della *cotoina* (p. f. 130-131°).

Un innalzamento del punto di fusione non sarebbe spiegabile altro che coll'ammettere, che la nostra fenilcumalina fosse inquinata da una quantità grandissima di cotoina, il che è contradetto dalle analisi. Onde assicurarmi che la nostra fenilcumalina non conteneva nemmeno traccio di cotoina, trattai la sua soluzione alcoolica con percloruro di ferro. La cotoina anche in soluzione diluitissima dà con questo reattivo un'intensa colorazione rosso-bruna, la nostra fenilcumalina invece anche in soluzione concentrata non si colorò affatto.

Debbo poi dire che io ho tralasciato di citare fra i derivati cumalinici noti l'*ossifenilcumalina* di Hesse, perchè dal lavoro del predetto autore non si comprende che cosa sia, di più perchè Hesse stesso, dopo le ricerche di Ciamician e Silber, confessa di non esser riuscito ad ottenere questo nuovo composto, che era stato preparato per la prima volta dal signor Tod, il quale pur troppo nel frattempo è morto. Siccome la natura di questa sostanza è tutt'altro che chiara, così, sino a che Hesse non sarà riuscito con esperienze più persuasive a dimostrarne l'esistenza, non si può considerare l'*ossifenilcumalina* come un individuo chimico ben definito.

La fenilcumalina quando è pura si presenta sotto forma di una sostanza microcristallina, leggermente giallognola, di odore aromatico, insolubile nell'acqua fredda, pochissimo solubile nell'acqua bollente, dalla quale per raffreddamento si separa in squamette; nel benzolo, nell'etere, nell'alcool, nel cloroformio, nell'acido acetico glaciale e nell'acido cloridrico concentrato si scioglie facilmente; anche l'alcool metilico scioglie la fenilcumalina a temperatura ordinaria, a 0° però cristallizza quasi tutta la sostanza disciolta; l'etere petrolico ne sciogie poco a freddo e non molto a caldo.

(¹) Berichte, 28, 2507.

I.

Azione dell'acido cloridrico fumante sulla fenilcumalina.

$(C_{11}H_8O_2)_2$.

Presi gr. 4 di fenilcumalina e li riscaldai in tubo chiuso con cmc. 20 di acido cloridrico fumante alla temperatura di 110° per quattro giorni, se si riscalda per un tempo minore, il rendimento, che è già scarsissimo, diminuisce ancora.

Così operando, la fenilcumalina si trasformò parte in una resina bruna e parte in una sostanza cristallina disseminata nella resina. Decantai la soluzione cloridrica in acqua, che si fece solo opalescente, indizio questo che tutta la sostanza aveva reagito, perchè la fenilcumalina è solubile nell'acido cloridrico concentrato, ma non nell'acido cloridrico diluito.

Il residuo solido venne digerito per qualche ora con alcool freddo, nel quale è solubile la resina, ma non la sostanza cristallina, che venne poi purificata per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. Ottenni per tal modo una polvere bianca, cristallina, fondente a 219° con sviluppo di gas; essa è insolubile nell'alcool freddo, poco solubile nell'alcool bollente, pochissimo nell'acetone bollente; insolubile nel benzolo, nell'etere, nell'acido acetico glaciale, nell'etere acetico. Si scioglie però a caldo nella potassa dando una soluzione incolora, mentre la fenilcumalina dà una soluzione colorata in giallo; acidificando la soluzione del nuovo prodotto, ottenni un precipitato fiocooso bianco, che col riposo si fece cristallino e che purificato dall'alcool fuse alla temperatura della sostanza primitiva, cioè a 219°.

Il prodotto che si ottiene per azione dell'acido cloridrico sulla fenilcumalina ha, secondo Ciamician e Silber [1], la medesima composizione centesimale della fenilcumalina, perciò questi autori supposero che la sostanza in questione fosse un *polimero della fenilcumalina* e motivano questa ipotesi coll'alto punto di fusione di detta sostanza e colla sua insolubilità negli ordinari solventi, nei quali la fenilcumalina è solubilissima. Io ho determinato la grandezza molecolare di questo polimero mediante l'abbassamento del

[1] Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. I, 1894.

punto di congelamento della soluzione in acido benzoico, la costante del quale fu determinata da Garelli e Montanari [1], ed ho trovato che a questo polimero spetta la formola doppia:

concentrazione	abbassamento
0,4579	0,105

Peso molecolare

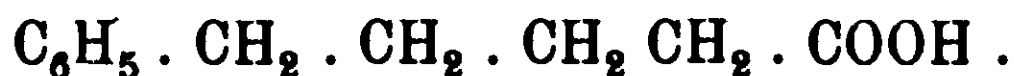
trovato	calcolato per $(C_{11}H_8O_2)O_2$
342	344

Ho adoperato l' acido benzoico perchè la sostanza è insolubile nei solventi, che di solito si adoperano in crioscopia, quali l'acido acetico, il benzolo, il fenolo, la naftalina e l'acetofenone.

II.

Riduzione della fenilcumalina

acido δ-fenilvalerianico

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2\, CH_2 \cdot COOH .$$

Si sospende in acqua la fenilcumalina ben polverizzata e si aggiunge a piccole porzioni amalgama di sodio al 2 $^1/_2$ $^0/_0$ sino a che tutta la polvere è scomparsa, agitando di continuo. Dopo che tutta la fenilcumalina è stata ridotta, si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere, il prodotto che si separa. Svaporando la soluzione eterea, rimane una sostanza semisolida, rosso-bruna, solubile nei carbonati alcalini, nell' ammoniaca, nell' alcool anche diluito, nell'etere, nel benzolo, insolubile nell'acqua fredda. La soluzione idroalcoolica del prodotto così ottenuto reagisce acida alle carte; per esatta neutralizzazione con carbonato sodico e per successivo trattamento con nitrato di argento si ha, il *sale argentico* dell'*acido δ-fenilvaterianico* sotto forma di un precipitato caseoso gialliccio.

L'analisi diede numeri concordanti colla formola del *fenilvalerianato di argento.*

[1] Gazz. chim. ital., XXIV, p. II.

Gr. 0,1214 di sale di argento diedero gr. 0,0458 di argento.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}O_2Ag$
Ag	37,72	37,89

Onde assicurarmi che per riduzione completa della fenilcumalina si arriva veramente all'acido fenilvalerianico, fatto questo importantissimo per la costituzione della sostanza da me presa in esame, pensai di operare la riduzione con acido jodidrico in tubo chiuso. Riscaldai gr. 1 di fenilcumalina con cmc. 20 di soluzione al 40 per cento di acido jodidrico in acido acetico per sei ore, alla temperatura di circa 160^0. Trattai il tutto con acqua e scolorai con anidride solforosa, ottenni così una resina bruna, che lavai con acqua e poi estrassi con etere parecchie volte. Le acque madri vennero neutralizzate parzialmente con carbonato sodico, ed estratte anch'esse parecchie volte con etere, i liquidi eterei vennero uniti a quelli ottenuti per estrazione della resina e poscia distillati; rimase un residuo bruno, che esaurii con etere petrolico. La soluzione petrolica, scolorata con carbone animale, lasciò per evaporazione una sostanza cristallina, che, purificata dall'acqua bollente, si separò sotto forma di squamette rombiche, bianche, fondenti a 58-59^0. Baeyer e Jackson [1], e Fittig ed Hoffmann [2], che prepararono l'acido δ-fenilvalerianico in due modi diversi, dànno precisamente per quest'acido il punto di fusione da me trovato.

Il mio prodotto sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1346 di sostanza diedero gr. 0,3648 di CO_2 e gr. 0,0985 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}O_2$
C	73,91	74,15
H	8,13	7,86

L'acido fenilvalerianico è insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nell'acqua bollente, solubile negli ordinari solventi.

(1) Berichte, **13**, 122.

(2) Liebig's Annalen, **283**, 314.

III.

FENILCUMALINA — ACIDO PICRICO

$C_{11}H_8O_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Se si sciolgono quantità equimolecolari di acido picrico e di fenilcumalina nella minor quantità possibile di etere e si lascia evaporare spontaneamente parte del solvente, si ottengono bellissimi cristalli colorati in giallo e che fondono fra 81 e 82° (punto di fusione della fenilcumalina 68°, dell'acido picrico 122°).

Il prodotto da me ottenuto diede all'analisi i seguenti risultati:
Gr. 0,1987 di sostanza diedero gr. 0,3706 di CO_2 e gr. 0,0541 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{11}N_3O_9$
C	50,86	50.87
H	3,00	2,74

Questo composto analogamente a quelli della fenilcumalina colle tre biossibenzine e colla cotoina, non può esistere che allo stato solido. Infatti avendone determinato il peso molecolare coll'abbassamento del punto di congelamento della soluzione acetica ho trovato un peso molecolare che corrispone alla metà di quello che comporterebbe la formola

$$C_{11}H_8O_2 . C_6H_3N_3O_7 = 401.$$

Concentrazione	Abbassamento
0,0796	0,210

Peso molecolare

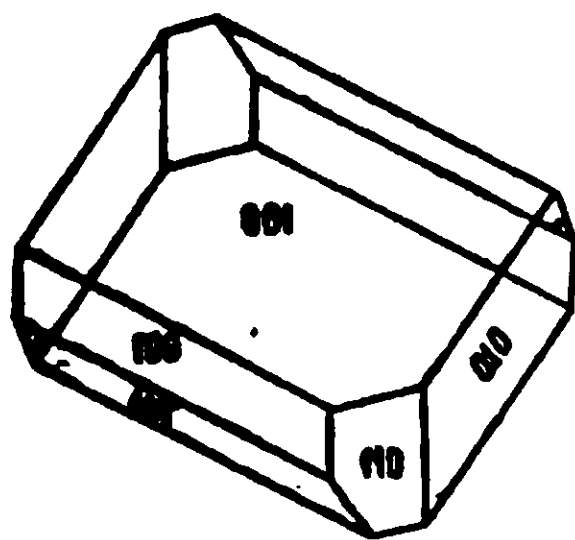
trovato	calcolato per $C_{17}H_{11}N_3O_9$
200	401

Ottenni il medesimo risultato operando in soluzione benzolica

Concentrazione	Abbassamento
1,3548	0,335

Peso molecolare

trovato	calcolato per $C_{17}H_{11}N_3O_9$
198	401

Debbo alla gentilezza del chiarissimo dottor G. Boeris del Museo di Milano le seguenti misure cristallografiche della fenilcumalina-acido picrico.

La fenilcumalina cristallizza nel sistema triclino :

$$a : b : c = 1,3443 : 1 : 1,7030$$
$$\alpha = 107^0,17'$$
$$\beta = 114^0,14'$$
$$\gamma = 63^0,30'$$

Forme osservate : {100}, {010}, {001}, {110}, {$\bar{1}$01}.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Medie	Calcolati	n
(100) : (001)	70°,53'— 71°,16'	71°, 2'	—	7
(100) : (010)	111 ,43 —112 , 1	111 ,52	—	3
(001) : (010)	81 ,40 — 82 , 6	81 ,58	—	4
(100) : (110)	66 ,20 — 66 ,22	66 ,21	—	2
(001) : ($\bar{1}$01)	66 , 3 — 66 ,25	66 ,19	—	7
(001) : (0$\bar{1}$0)	97 ,32 — 98 , 6	97 ,49	98°, 2'	4
(110) : (101)	45 ,42 — 45 ,58	45 ,50	45 ,31	2
(010) : ($\bar{1}$10)	67 ,36 — 68 ,25	67 ,56	68 , 8	4
(100) : (10$\bar{1}$)	42 ,18 — 42 ,50	42 ,38	42 ,89	5
(001) : (110)	—	67 , 5	67 ,11	1
(001) : ($\bar{1}\bar{1}$0)	—	112 ,41	112 ,49	1
(10$\bar{1}$) : (110)	—	83 ,35	83 ,38	1
($\bar{1}$01) : (010)	62 ,31 — 62 ,37	62 ,34	62 ,34	2
($\bar{1}$01) : (0$\bar{1}$0)	116 ,50 —117 ,28	117 , 9	117 ,26	2

Cristalli tabulari second o {001}.

IV.

Fenilcumalina — acido salicilico

$$C_{11}H_8O_2 . C_6H_4(OH) COOH.$$

Quantità equimolecolari di fenilcumalina e di acido salicilico vennero sciolte nella minor quantità possibile di etere; per evaporazione parziale del solvente ottenni cristalli incolori del punto di fusione 93° (punto di fusione della fenilcumalina 68°, dell' acido salicilico 156°).

All'analisi diedero i seguenti risultati :

Gr. 0,2085 di sostanza diedero gr. 0,5313 di CO_2 e gr. 0,0866 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{14}O_5$
C	69,5	69,67
H	4,61	4,51

V.

Dimetilfenilcumalina — idrochinone

$$C_{12}H_{12}O_2 . C_6H_4(OH)_2.$$

La dimetilfenilcumalina dà coi fenoli composti del tutto simili a quelli della fenilcumalina. Feci una soluzione eterea concentrata, più che mi fu possibile, di quantità equimòlecolari di dimetilfenilcumalina ed idrochinone, coll'evaporazione spontanea di parte del solvente si separò una sostanza bianca, fioccosa costituita da aghetti minutissimi e dei punto di fusione 113° (punto di fusione della dimetilfenilcumalina 100-101°, dell'idrochinone 169°).

L'analisi diede i risultati seguenti :

Da gr. 0,2106 di sostanza ottenni gr. 0,5672 di CO_2 e gr. 0,1146 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{18}O_4$
C	73,45	73,54
H	6,04	5,80

Naturalmente era da aspettarsi che anche questo composto non potesse esistere che allo stato solido, e precisamente determinandone il peso molecolare coll' abbassamento del punto di congelamento della soluzione acetica trovai un peso molecolare metà di quello richiesto dalla formola.

Concentrazione	Abbassamento
0,6118	0,155

Peso molecolare	
trovato	calcolato per $C_{19}H_{18}O_4$
153	310

VI.

Azione dell'acido cloridrico fumante sulla dimetilfenilcumalina

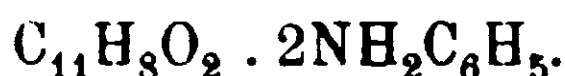
La dimetilfenilcumalina, ottenuta da Ciamician e Silber facendo agire l'joduro di metile in presenza di potassa con una soluzione di fenilcumalina in alcool metilico, venne da me preparata nel seguente modo. Si lascia a sè il miscuglio per circa due ore in un pallone provvisto di refrigerante a ricadere e sotto una pressione superiore all'atmosferica mediante una colonna di mercurio di circa cm. 50 di altezza. Si incomincia poscia a riscaldare lentamente a b. m.; dopo 3 ore si porta il liquido all' ebollizione, che si mantiene alquanto. Si distilla; si tratta il residuo con acqua per esportare l'joduro potassico, e la dimetilfenilcumalina, che rimane indietro, si secca nel vuoto su acido solforico e poi si cristallizza ripetutamente dall'etere petrolico, dal quale si ottiene sotto forma di lunghi aghetti giallognoli, fondenti a 100–101°.

Io ho esperimentato l'azione dell'acido cloridrico fumante in tubo chiuso sulla dimetilfenilcumalina, ed ho trovato che anche riscaldando ad una temperatura superiore a quella, che si richiede nel trattamento della fenilcumalina con acido cloridrico, la dimetilfenilcumalina non si polimerizza. Scaldando questa in tubo chiuso colla quantità necessaria di acido cloridrico fumante per avere una

perfetta soluzione, non si ottiene che piccola quantità di resina, mentre la maggior parte della sostanza rimane inalterata e si può riottenere dalla soluzione cloridrica diluendo con acqua.

TRASFORMAZIONE DELLA FENILCUMALINA IN DERIVATI DELLA PIRIDINA

VII.

Preparazione del composto anilico $C_{11}H_8O_2 . 2NH_2C_6H_5$.

Gr. 15 di fenilcumalina vennero addizionati con il doppio di anilina, di recente distillata, in un matraccio provvisto di un lungo tubo fungente da refrigerante. Riscaldai lentamente a fiamma diretta sino all'ebollizione, che mantenni per venti minuti, ciò fatto versai il liquido in acido acetico diluito e caldo, agitando di continuo.

Si separò così una resina giallo-bruna, che lavai per decantazione parecchie volte con acqua, e che poscia cristallizzai dal benzolo, dal quale si ottiene con benzolo di cristallizzazione sotto forma di sottilissimi aghetti intrecciati, fondenti a 115-118°.

Il composto anilico perde il benzolo di cristallizzazione a 100°, ma così operando si colora in giallo; miglior cosa è cristallizzarlo un'ultima volta dall'alcool.

Ottenni per tal modo una sostanza cristallizzata in mammelloncini leggermente giallognoli del punto di fusione di 142°.

Rendimento il 70 % della fenilcumalina impiegata.

L'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,1995 di sostanza diedero gr. 0,5506 di CO_2 e gr. 0,1132 di H_2O.

II. gr. 0,2172 di sostanza diedero cmc. 13,73 di N a 0° e 760 mm.

In cento parti :

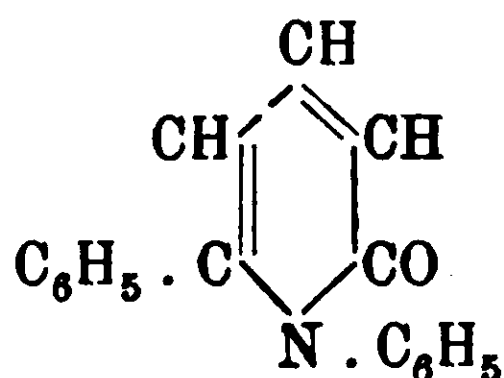
	trovato		calcolato per $C_{11}H_8O_2 . 2C_6H_5NH_2$
	I.	II.	
C	76,64	—	77,09
H	6,31	—	6,14
N	—	7,93	7,82

È quasi insolubile nell'acqua anche bollente, solubile nel benzolo, nell'alcool; non viene decomposta dai carbonati alcalini.

VIII.

Azione dell'acido cloridrico sul composto anilico

n-fenil-α-fenil-α'-piridone

```
           CH
         /   \\
     CH ||     CH
        ||     |
C6H5 . C \    / CO
           N . C6H5
```

Bollendo il composto anilico con un eccesso di acido cloridrico concentrato essò si scioglie e solo in piccolissima quantità si resinifica; per diluizione con acqua bollente il filtrato lascia deporre nel raffreddarsi il difenilpiridone cristallizzato in aghetti bianchi; le acque madri contengono anilina.

Si purifica il prodotto così ottenuto cristallizzandolo dall' etere e scolorandolo con nero animale. Operando colle dovute cautele il rendimento è teoretico.

Il difenilpiridone si presenta come una sostanza bianca cristallizzata in aghetti intrecciati fra di loro in modo da costituire una soffice lana, fonde fra 144 e 146^0.

Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1561 di sostanza diedero gr. 0,4713 di CO_2 e gr. 0,0828 di H_2O.

In cento parti :

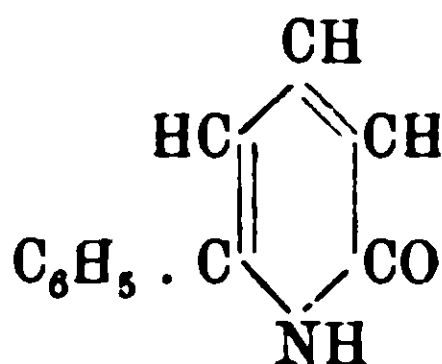
	trovato	calcolato per $C_{17}H_{13}NO$
C	82,34	82,59
H	5,8	5,26

È insolubile nell'acqua fredda, alquanto nella bollente, è solubile in alcool; solubilissimo in benzolo, poco nell'etere, quasi insolubile nell'etere petrolico.

IX.

Azione dell'acetato ammonico sulla fenilcumalina

α-fenil-α′-piridone

```
            CH
        HC⁄  ⧵CH
          ||   |
  C6H5 . C⧵  ⁄CO
           NH
```

Gr. 5 di fenilcumalina vennero bolliti per mezz'ora con gr. 15 di acetato ammonico e gr. 10 di acido acetico glaciale in un matraccio congiunto con un apparecchio a ricadere, dopo raffreddamento e diluizione con acqua si separarono dei fiocchi giallastri, che seccati nel vuoto su acido solforico vennero ripetutamente cristallizzati dal benzolo, nel quale però sono poco solubili. Dopo parecchie cristallizzazioni ottenni un prodotto fondente a 197° e che si presentava in piccole squamette gialle.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formola del fenilpiridone:

Gr. 0,1991 di sostanza diedero gr. 0,5604 di CO_2 o gr. 0,1000 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_9NO$
C	76,8	77,19
H	5,58	5,26

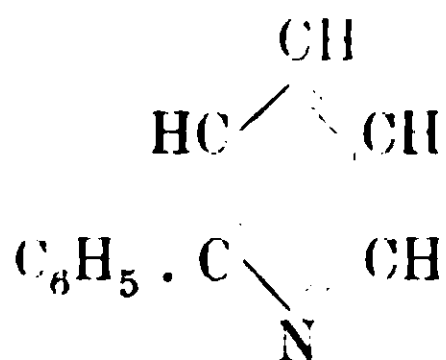
Il fenilpiridone è insolubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua bollente, solubilissimo in alcool, non molto solubile nel benzolo, insolubile nell'etere.

Si scioglie a caldo nell'acido cloridrico; concentrando e lasciando a sè questa soluzione nel vuoto si separa il cloridrato in piccoli aghetti di un giallo pallido, fondenti a 104°.

Questo cloridrato per trattamento con acqua si decompone immediatamente dando la base libera, analogamente si comportano il cloroaurato ed il cloroplatinato.

X.

Ortofenilpiridina

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ C_6H_5 . C & & CH \\ & N & \end{array}$$

Sottoponendo l'α-fenil-α'-piridone alla distillazione secca con polvere di zinco si ha l'ortofenilpiridina.

In un tubo di vetro difficilmente fusibile, della lunghezza di circa 70 cm., misi una miscela intima di gr. 4 di fenilpiridone e polvere di zinco, limitai in avanti ed indietro questa miscela con polvere di zinco sola e con due tappi di lana di vetro.

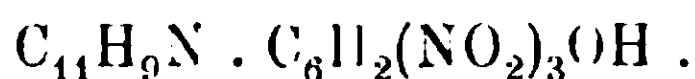
Riscaldai con precauzione sino al rosso facendo passare nel tubo una lenta corrente di idrogeno; distillò così l' ortofenilpiridina, liquido denso, più pesante dell'acqua, dotato di odore speciale.

Il prodotto per tal modo ottenuto era impuro per derivati pirrolici, infatti la sua soluzione alcoolica dava con un fuscello di abete bagnato con acido cloridrico intensa colorazione violetta.

Il distillato venne sciolto in acido cloridrico diluito, indi estratto due volte con etere per eliminare i derivati del pirrolo, la soluzione eterea era di color giallo con bella fluorescenza verde e per eliminazione del solvente lasciò residuo violetto.

Dalla soluzione acquosa del cloridrato di fenilpiridina scacciai l' etere, indi portai a secco a b. m., dal residuo sciolto in poca acqua liberai la base con potassa e poscia distillai in corrente di vapor acqueo. Il distillato venne ripetutamente estratto con etere; eliminando dalla soluzione eterea tutto il solvente ottenni la fenilpiridina.

Picrato di ortofenilpiridina

$$C_{11}H_9N \, . \, C_6H_2(NO_2)_3OH \; .$$

Si ottiene per trattamento della base con soluzione alcoolica di acido picrico sotto forma di aghi gialli, fondenti a 175^0; Skraup

e Cobenzl [1] danno per questo picrato il punto di fusione 169–172°.

Cloroplatinato di ortofenilpiridina

$$(C_{11}H_9N)_2 \,.\, H_2PtCl_6 \,.\, 2H_2O \,.$$

Cristallizza con due molecole di acqua in lunghi aghi aranciati del punto di fusione 204°.

Sottoposto all'analisi si ebbero i seguenti dati :

Gr. 1,3303 di sostanza seccata nel vuoto su acido solforico perdettero gr. 0,0643 di acqua;

Gr. 0,3954 di sostanza diedero gr. 0,1054 di platino.

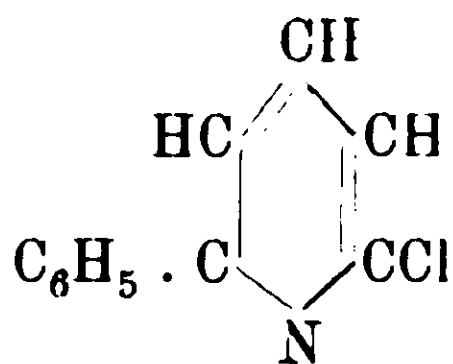
In cento parti :

	trovato	(calcolato per $(C_{11}H_9N)_2 \,.\, H_2PtCl_6$
Pt	26,65	27,09
	4,83	$+ H_2O$ 4,76

XI.

AZIONE DEL TRICLORURO DI FOSFORO SULL'α-FENIL-α'-PIRIDONE

α-fenil-α'-cloropiridina

```
            CH
           /  \
        HC      CH
         |      ||
C6H5 . C        CCl
           \  /
            N
```

Si riscalda in tubo chiuso gr. 2 di fenilcumalina con 20 cmc. di tricloruro di fosforo per sei ore a 150° ; si separa con questo trattamento una sostanza cristallina bianca. Si decanta l'ecceso di tricloruro e si tratta con acqua la parte solida avendo cura di raffreddare ; questa si decompone con forte sviluppo di acido cloridrico e dopo pochi minuti si ottiene un precipitato fioccoso costituito da clorofenilpiridina impura.

[1] Monatshefte, IV, 472.

La si purifica sciogliendola in pochissimo alcool, si filtra per separare una materia bruna insolubile, ed alla soluzione alcoolica bollente si aggiunge tanta acqua pur essa bollente fino a che si nota un leggiero intorbidamento; si separa così la clorofenilpiridina sotto forma di squamette bianche, che infine si fanno cristallizzare parecchie volte dall'etere petrolico.

La clorofenilpiridina si presenta in begli aghi bianchi fondenti a 34°, ha un odore che ricorda molto quello della fenilpiridina, è quasi insolubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool e nell'etere petrolico; si scioglie nell'acido cloridrico concentrato, non però nel diluito.

La soluzione cloridrica precipita per aggiunta di egual volume di acqua, con cloruro d'oro dà il cloroaurato della base, che in principio è oleoso, ma che dopo pochi minuti cristallizza in aghetti di un giallo-pallido; analogamente si prepara il cloroplatinato.

La clorofenilpiridina, da me ottenuta, diede all'analisi numeri concordanti colla formola $C_{11}H_8ClN$:

Gr. 0,2055 di sostanza diedero gr. 0,5216 di CO_2 e gr. 0,0870 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_8ClN$
C	69,22	69,65
H	4,70	4,22

Bologna. Laboratorio di Chimica generale. Giugno 1896.

Sul comportamento del solfuro aurico coi solfuri alcalini;

nota di U. ANTONY e A. LUCCHESI.

(*Giunta il 2 luglio 1896*).

Il solfuro aurico Au^2S^3, per la prima volta ottenuto da noi per azione di idrogeno solforato sul cloroaurato litico secco ([1]), si scioglie facilmente nelle soluzioni dei solfuri alcalini a dare un liquido

([1]) Gazz. chim., 1890, I.

colorato in rosso-bruno, dal quale non ci fu possibile ottenere isolati i rispettivi solfo-aurati ([2]). In progresso di tempo, tentammo più e più volte l'ottenimento di questi composti, ma poichè le nostre esperienze ebbero un resultato costantemente negativo, non credemmo opportuno il riferirne. Recentemente il signor A. Ditte ([3]) presentava a l'*Académie des Sciences* un suo lavoro sul solfuro u'oro, nel quale prendendo in considerazione il comportamento di esso con i solfuri alcalini, concludeva cbe il solfuro d'oro posto in contatto con monosolfuro sodico o potassico, in forte eccesso, vi si discioglie riducendosi a solfuro auroso Au^2S che forma poi combinazioni solubili col solfuro alcalino, mentre parte di questo passa a polisolfuro: quando, invece, è il solfuro d'oro in eccesso parte se ne discioglie come nel caso precedente, parte si riduce ad oro metallico. Il signor Ditte non accenua alla composizione del solfuro su cui ha sperimentato, ma il modo con cui l'ottiene ci fa certi che questo solfuro corrisponde alla formula AuS (Au^4S^4 di Levol) in quantochè, come dimostrammo in altra nota, per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro aurico può aversi il solfuro AuS, se la temperatura non raggiunge i 40°, al di sopra si ha anche deposizione di oro metallico: a 90°, oro metallico soltanto. La condizione di grande diluizione realizzata dal Ditte, non altera minimamente questi resultati: al di sotto di 40°, si ha sempre precipitazione del solfuro AuS; per forti diluizioni il solfuro assume lo stato colloidale, il quale può impedirsi previa aggiunta di cloruro sodico, per diluizioni fortissime poi, si hanno direttamente fenomeni di dissociazione idrolitica, sui quali riferiremo quanto prima.

I resultati delle esperienze da noi fatte in questi ultimi anni, conducono a riconoscere pel solfuro aurico Au^2S^3, un comportamento coi solfuri alcalini analogo a quello riconosciuto da Ditte pel solfuro AuS: crediamo quindi di qualche interesse, riportare qui le esperienze fatte al proposito.

Preparato del solfuro aurico Au^2S^3 e ridottolo in polvere fine lo ponevamo in contatto di soluzione recentissima di monosolfuro sodico raffreddata a 3 o 4° sopra 0°. Il solfuro si discioglieva pre-

([2]) Gazz. chim., 1891, I.

([3]) Comp. rend. de l'Ac. d. Soc. **120**, 820.

stamente dando un liquido rosso-bruno *inodoro* che filtravamo con rapidità: esso liquido, però, prestamente si scolorava e ben presto assumeva un colore giallo-chiaro svolgendo contemporaneamente l'odore speciale delle soluzioni di polisolfuri. Per separare da questa soluzione il solfo-aurato presumibilmente formatosi, non ricorrevamo al metodo della cristallizzazione tenuto da Ditte, perchè riconosciuto ormai, e dal cambiamento di colore, e dal presentarsi dell'odore proprio del polisolfuro, che vi era pronta riduzione, conveniva tenere un metodo la cui rapidità permettesse di sperare che tal riduzione non avesse tempo di determinarsi. Allo scopo facevamo cadere il liquido rosso-bruno nell'atto stesso della filtrazione in alcole assoluto raffreddato sotto 0°; con ciò si aveva dapprima un intorbidamento bianco, da ultimo deposizione, talvolta, di una sostanza oleosa, pesante, giallo-chiara, talvolta, di minuti cristallini bianchi; senza che mai siamo potuti giungere a riconoscere in quali condizioni si potesse costantemente ottenere o gli uni o l'altra. Sta il fatto, però, che anche la sostanza oleosa ben presto si addensava riducendosi ad una massa cristallina. Decantato il liquido sovrastante, si lavavano più volte i cristalli con nuovo alcole assoluto e freddo, poi asciugatili fra carta da filtro, vi determinavano sodio, oro e solfo. La media di numerose esperienze su prodotti ottenuti in vario tempo, conduce a dare al prodotto la formula Na^3AuS^2, traducibile in $Au^2S + 3Na^2S$, e quindi la costituzione di un solfo-aurito.

In altre esperienze disciolta in acqua la massa cristallina trattavamo la soluzione ottenuta con le soluzioni di vari sali metallici.

Col cloruro mercurico, si ha un precipitato rossastro fioccoso, inattaccabile dagli acidi, facilmente dall'acqua regia.

Col cloruro di cadmio un precipitato giallo chiaro, scomposto dagli acidi di media concentrazione, con che si pone in libertà una combinazione solforata di oro.

Col nitrato di argento, un precipitato rosso-bruno, pesante, decomposto dall'acido nitrico, lentamente anche dall'acido cloridrico, quali ne tolgono argento, lasciando indietro una combinazione solforata di oro.

Poichè il composto argentico, meglio degli altri si prestava a pronto e completo lavamento, vi abbiamo determinato, argento, oro, solfo, trovando costantemente numeri corrispondenti alla com-

posizione $Ag^3AuS^2(Au^2S + 3Ag^2S)$. Trattato detto composto con acido cloridrico concentrato fino ad eliminarne in totalità l'argento, abbiamo raccolta la massa restata indisciolta, la quale trattata con solfuro di carbonio, gli ha ceduto solo tracce di solfo, dopo di che si mostrava costituita da solfuro auroso Au^2S.

Adoperando solfuro potassico abbiamo avuto identici risultati.

Possiamo dunque concludere che il solfuro aurico in presenza di soluzione di monosolfuri alcalini, vi si scioglie a dare probabilmente un solfo-aurato M'^3AuS^3, ma esso è instabilissimo giacchè, per se stesso o immerso nell'alcole, vi si scompone tosto a dare un solfo aurito M'^3AuS^2 molto più stabile, il quale può cristallizzare e dare doppie decomposizioni con altri sali metallici.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Esperienze relative alle acque potabili che hanno percorso tubi di piombo;

II nota di U. ANTONY e T. BENELLI.

(*Giunta il 2 luglio 1896*).

In una nota precedente [1] abbiamo dato notizia di alcune esperienze eseguite per riconoscere la quantità di piombo che può rimanere disciolta nell' acqua che vi resta a contatto, sia da solo, sia contenente cloruro o solfato sodico e, in questi 3 casi senza intervento di aria, essendo precedentemente aereata, continuamente aereata, continuamente aereata e con anidride carbonica. In questo secondo lavoro abbiamo intrapreso le stesse esperienze, nelle identiche condizioni, ma con acqua contenente carbonato calcico acido e solfato calcico. Le diverse serie di esperienze insieme ai risultati di esse sono registrate nel quadro che più oltre riportiamo.

Per aggiungere eguali quantità di carbonato calcico acido nei

[1] Gazz. chim., 1896, I.

liquidi di ogni esperienza, ne preparammo dapprima una soluzione il cui contenuto in ossido calcico era di gr. 0,599 per litro e di essa aggiungemmo, in ciascuna prova, 10 cent. cub. a 140 di acqua, tanto, cioè, che si avesse una durezza corrispondente circa a 4° (Tedeschi): e ciò allo scopo che il carbonato calcico neutro che eventualmente poteva formarsi fosse in quantità tale da rimanere completamente disoiolto. Infatti, secondo Fresenius, il carbonato calcico neutro si scioglie nella proporzione di gr. 9,43 per 100 litri di acqua, mentre da gr. 4 di ossido calcico non può formarsene che gr. 7,14. A conferma di ciò facemmo bollire a lungo una siffatta soluzione mantenendone costante il volume, senza che avessimo a notare intorbidamento di sorta.

Per le esperienze con solfato calcico ne aggiungemmo 17 cent. cub. di una soluzione satura a 10° a 133 di acqua per ciascuna: e poichè la solubilità a 10° ne è di gr. 0,259 %, avevamo per ogni liquido gr. 0,044 di solfato calcico ($CaSO^4$, 2Aq), corrispondente a gr. 0,095 di ossido calcico per litro ossia a 9°,5 di durezza.

Acqua contenente carbonato calcico acido.

I liquidi appena preparati non avevano alcuna azione sulla carta di tornasole. Dopo un giorno erano limpidissimi, il piombo, però, aveva perduto il suo splendore metallico. Dopo 5 giorni (al termine delle esperienze) i liquidi dei saggi con acqua dis-aereata, aereata e continuamente aereata erano tuttora limpidi, gli altri opalescenti. Il piombo biancastro nei liquidi 10, 11 e 12 (acqua continuamente aereata e con anidride carbonica), era solamente grigiastro nelle altre prove.

Si ebbe leggero deposito bianco pesante nelle esperienze con acqua continuamente aereata, più abbondante in quelle con anidride carbonica, nessuno nelle àltre. Tutti i liquidi presentavano leggera reazione alcalina più accentuata in quelli precedentemente aereati. Trattati con idrogeno solforato non si alterarono ad eccezione del 10 (acqua continuamente aereata e con anidride carbonica) che si colorì sensibilmente in bruno.

Acqua contenente solfato calcico.

I liquidi appena preparati non avevano azione sulle carte di tornasole. Dopo un giorno il piombo, in tutte le prove, aveva perduto il suo splendore metallico, e si aveva già forte intorbidamento nei liquidi 7, 8 e 9 (acqua continuamente aerata). Dopo 5 giorni il piombo era divenuto biancastro con qualche macchia gialla nelle prove con acqua disaerata e aerata, e si aveva un leggero deposito bianco fioccoso nelle prove 4, 5, 6. Il piombo era ricoperto da squame cristalline splendenti e in parte da patina bianca nelle prove 7, 8 e 9 (acqua continuamente aereata) per le quali si aveva deposito bianco-giallastro cristallino pesante. Infine nelle prove 10, 11, 12 (acqua continuamente aereata e con anidride carbonica) il piombo era appena grigio, i liquidi limpidi e non si aveva alcun deposito.

Ad eccezione di questi stessi liquidi 10, 11 e 12, tutti presentavano reazione alcalina decisa, leggera il 7, 8 e 9. Con idrogeno solforato i liquidi 10, 11 e 12 imbrunirono appena, gli altri si colorirono fortemente in nero.

Nel quadro che segue sono registrati i resultati delle fatte determinazioni per le quali ci valemmo del nostro metodo per la ricerca di piccole quantità di piombo (1). Nel quadro stesso abbiamo trascritto onche i resultati delle esperienze soggetto della nota precedente, per gli opportuni confronti.

(1) Gazz. chim., 1896, I.

QUANTITÀ IN GRAMMI DI PIOMBO METALLICO PER 100 LITRI DI ACQUA.

Dis-aereata			Aereata			Continuamente aereata			Continuamente aereata e con anidride carbonica		
1 sola	2 con cloruri	3 con solfati	4 sola	5 con cloruri	6 con solfati	7 sola	[illegible] con cloruri	9 con solfati	10 sola	11 con cloruri	12 con solfati
1ª Acqua distillata											
8,19	1,36	3,41	12,98	2,75	6,83	8,19	0,68	2,05	4,09	4,09	1,84
2ª Acqua contenente carbonato calcico acido											
2,45	2,05	2,18	3,14	3,41	3,32	2,63	2,35	2,05	5,70	3,40	3,16
3ª Acqua contenente solfato calcico											
6,83	5,48	4,78	6,83	6,57	587,	3,41	3,5[illegible]	8,69	1,35	1,50	1,77

Vediamo ora come possono interpretarsi questi resultati.

A. *Per l'acqua contenente carbonato calcico acido.*

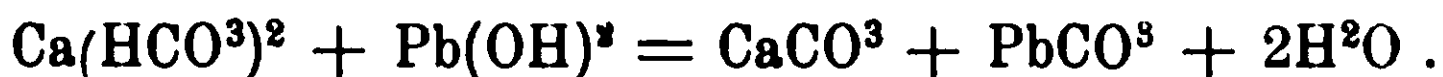
Dai numeri registrati nel quadro per le prove 1, 4 e 7 di queste esperienze si rileva che la quantità di piombo che può rimanere disciolta nell' acqua contenente solo carbonato calcico acido è di gran lunga inferiore a quella che, nelle stesse condizioni può rimanere nell' acqua sola. Questo resultato, unito all' aspetto del piombo in ciascuna prova conferma l' osservazione di Hejer, registrata nella nota precedente, e cioè che la presenza di carbonato calcico acido diminuisce notevolmente la corrosione del piombo.

Dal quadro si rileva inoltre che, eccezion fatta delle prove 10, 11, 12 (acqua continuamente aereata e con anidride carbonica), i numeri esprimenti la quantità di piombo che può rimanere disciolta, rimangano pressochè costanti in ogni singola condizione quando è presente carbonato calcico acido, e quest'accordo c'indica che la presenza o meno di solfato e cloruro alcalino influisce solo debolmente sulla quantintà del piombo che passa in soluzione.

CONSIDERAZIONI IN RAPPORTO A CIASCUNA SERIE D'ESPERIENZE.

I. *Acqua dis-aereata* (prove : 1, 2, 3).

In queste considerazioni la quantità di piombo disciolta ascende in media a gr. 2,22 per 100 litri. La solubilità del carbonato piombico neutro è, secondo Fresenius, 1 p. in 50551 di acqua a 10^0, corrispondente a gr. 1,82 di piombo per 100 litri di acqua. Ci pare dunque poter concludere che in queste condizioni rimane disciolto il carbonato piombico neutro che si originerà, necessariamente, per una reazione fra il carbonato calcico acido e l'idrato piombico formatosi per azione di acqua sul piombo :

$$Ca(HCO^3)^2 + Pb(OH)^2 = CaCO^3 + PbCO^3 + 2H^2O\ .$$

Per la quantità di carbonato calcico acido, opportunamente aggiunta all'acqua, il carbonato neutro rimane in soluzione e la sua presenza è sufficiente ad impedire che, per ulteriore azione di acqua,

piombo passi ancora in soluzione; talchè mentre nell'acqua distillata e disaereata trovammo gr. 8,19 di piombo per 100 litri, questa quantità per la presenza di carbonato calcico acido trovasi ridotta a soli gr. 2,45 (prova N. 1).

La leggera differenza fra la quantità di piombo trovata (2,45 e in media 2,22) e quella corrispondente alla solubilità del carbonato piombico (1,82), può ripetersi dal fatto che la soluzione di carbonato calcico acido aggiunta all'acqua, conteneva, necessariamente, un leggero eccesso di anidride carbonica, la quale avrà determinato la formazione di poco carbonato piombico acido, la cui solubilità è di gran lunga maggiore.

II. *Acqua precedentemente aereata* (prove 4, 5, 6).

La media delle quantità di piombo disciolte in queste condizioni è maggiore della precedente e ascende a gr. 3,29 per 100 litri. Questo aumento trova spiegazione sufficiente nel fatto già registrato nella precedente nota, e cioè che la presenza di aria disciolta nell' acqua fa aumentare, e notevolmente, la quantità di piombo che può rimanere in soluzione: non esitiamo, perciò, ad ammettere che in queste condizioni, insieme al carbonato piombico neutro, rimarrà disciolto anche dell' idrato; ed infatti è in questi liquidi appunto che si ha più sensibile reazione alcalina.

III. *Acqua continuamente aereata* (prove 7, 8 e 9).

La media delle quantità di piombo trovate in questi liquidi è di gr. 2,34 per 100 litri, e cioè molto prossima a quella avuta per l'acqua dis-aereata (2,22). Le stesse considerazioni, dunque, testè fatte pei liquidi 1, 2, e 3, valgono anche per queste nuove condizioni, nelle quali troviamo confermata la particolarità già rilevata nella nota precedente e cioè che nell'acqua continuamente aereata si trova pressochè la stessa quantità di piombo che nell' acqua dis-aereata. Anche in questo caso la diminuzione della quantità di piombo disciolta nell'acqua continuamente aereata, in confronto di quella trovata nell'acqua solo precedentemente aereata, deve ripetersi dall'anidride carbonica dell' aria che continuamente affluisce, la quale determina la formazione di carbonato piombico

neutro, relativamente a tutto l'idrato che può formarsi, e quindi in proporzione maggiore di quanto possa disciogliersene: da ciò il leggero deposito trovato in queste prove.

IV. *Acqua continuamente aereata e con anidride carbonica* (prove 10, 11, 12).

1 numeri trovati per queste prove discordano assai fra loro nè è possibile discutere sulla media di essi.

È qui che abbiamo la massima quantità di piombo disciolta in presenza di carbonato calcico e precisamente nella prova in cui mancano e cloruri e solfati. In questa prova 10ª, affluendo continuamente aria ed anidride carbonica deve necessariamente formarsi del carbonato piombico acido: la solubilità di questo è di gran lunga superiore a quella del carbonato neutro, corrispondendo a gr. 45,4 di piombo metallico per 100 litri di acqua [1], cosicchè non solo resta giustificato il fatto che qui appunto trovasi la maggior quantità di piombo disciolta, ma anzi avremmo dovuto trovarne in proporzione molto maggiore, se una osservazione di Tunnermann [2] non ci dasse modo di spiegare perchè, sia limitata a piccola quantità. Secondo Tunnermann, infatti, la presenza anche di tracce di sali impedisce il disciogliersi del carbonato piombico acido; nello stesso senso, dunque, agirà il carbonato calcico acido, se non impedendola assolutamente, diminuendone certo la solubilità, fino a raggiungere il limite da noi ritrovato. Il cloruro ed il solfato sodico agiranno in questo stesso senso, sia in modo più accentuato, sia perchè la loro azione si somma a quella del carbonato calcico acido, ed ecco perchè la quantità di piombo disciolta va diminuendo quando sono presenti essi sali, dimodochè fra i numeri di queste prove non si ha più l'accordo trovato nelle altre.

Il deposito bianco qui ritrovato in quantità più rilevante di quello che per l'acqua continuamente aereata, sarà dovuto appunto a carbonato piombico acido che non può rimanere disciolto per la presenza degli altri sali, ed infatti quei depositi si sciolgono con viva effervescenza nell'acido nitrico, la loro soluzione precipita in

(1) Dammer. Hand. d. Ch. III, 569.

(2) Gmelin-Kraut, III, 224.

nero con idregeno solforato: sono dunque costituiti da carbonato piombico, sebbene per la loro esiguità non ci sia stato possibile riconoscere se acido o neutro.

B. *Per l'acqua contenente solfato calcico.*

Nei resultati registrati nel quadro e negli altri sopra dichiarati, trova piena conferma l'osservazione di Carleton-Williams, che la presenza di solfato calcico facilita la corrosione del piombo per parte dell'acqua: siamo in grado di aggiungere, però, che relativamente alla quantità di piombo che può rimanere disciolta, anche il solfato calcico, come gli altri sali, agisce diminuendola sebbene in proporzione minore dei cloruri e solfati alcalini. Basta, infatti, confrontare i numeri di queste espesienze con quelli ottenuti per l'acqua distillata, per assicurarci che eccezion fatta per le prove 10, 11, 12, per le altre si ha maggior quantità di piombo in presenza di solfato calcico, che di solfato o cloruro sodico.

Considerazioni in rapporto a ciascuna serie di esperienze.

I. *Acqua dis-aereata* (prove: 1, 2, 3).

Nell'acqua disaereata contenente solfato calcico, troviamo gr. 6,83 di piombo per 100 litri di acqua, ed è degno di nota il fatto che una identica quantità ne trovammo, nella 1ª serie di esperienze nell'acqua contenente solfato sodico, ma precedentemente aereata, ed identica pure la troviamo nell'acqua precedentemente aereata e contenente solfato calcico (prova 4). Da quest'osservazione può rilevarsi che la quantità di piombo che rimane disciolta in acqua precedentemente aereata è la stessa sia in presenza di solfato sodico, che in presenza di solfato calcico, e inoltre, che in presenza di solfato calcico l'ossigeno non influisce sulla quantità di piombo che rimane in soluzione. Questa quantità è superiore a quella che può dipendere dalla solubilità del solfato piombico e la interpretazione data già a questo proposito nella nota precedente, e cioè che tal fatto poteva dipendere da che insieme al solfato rimaneva disciolto anche dell'idrato, potrebbe valere anche nel caso attuale. Ma, contrariamente a quanto potemmo riconoscere nella 1ª serie

di esperienze, la quantità di piombo non aumenta, ora, quando interviene ossigeno, e questa particolarità ci suggerisce invece di ammettere come più probabile, che oltre alla reazione fra solfato calcico e idrato piombico per la quale si origina solfato piombico e idrato calcico, un'altra se ne determini fra questo idrato calcico e nuovo idrato piombico a dare un piombito calcico quale fu preparato da Berthelot (1) e di cui fra breve riconosceremo dovere ammettere la formazione. Questo piombito calcico, di per sè discretamente solubile in acqua, viene ad esserlo in più debole proporzione in presenza di solfati ed in generale di altri sali, ed infatti abbiamo che la quantità di piombo disciolta va diminuendo quando è presente cloruro sodico, ancor più quando è presente solfato sodico. Questa particolarità si ripete anche nelle prove 4, 5, 6 e cioè in acqua precedentemente aereata, ciò che ci sta a confermare che la solubilità di questo piombito calcico, diminuita dalla presenza di solfato piombico, lo è anche e in proporzione maggiore dal cloruro sodico, più ancora dal solfato sodico.

II. *Acqua aereata* (prove 4, 5, 6).

Per questa serie di esperienze troviamo disciolta una quantità di piombo, di poco differente da quella della serie precedente e, come già accennammo, abbiamo ora nell'acqua contenente solfato calcico soltanto, la stessa quantità di piembo che nell'acqua disaereata ciò che sta ad indicarci che in presenza di solfato calcico l'ossigeno non influisce variando la solubilità dei prodotti della corrosione, ossia del solfato piombico e del piombito calcico: il quale ultimo qui pure si scioglie in quantità minore quando sono presenti cloruro sodico e solfato sodico.

È in questa serie che abbiamo trovato un leggero deposito: questo deposito è bianco, fiocсoso; si scioglie in acido nitrico anche diluitissimo, senza effervescenza, non contiene solfati, dà reazione di calcio e piombo; è dunque piombito calcico la cui formazione così riconosciuta conferma le considerazioni già fatte. Il fatto di aver qui questo deposito di piombito calcico, fino ad ora non avvertito, può ripetersi dalla presenza dell'ossigeno dell'aria, il quale avrà

(1) Ann. d. Ch. I, 52.

favorito la formazione di una maggiore quantità di esso che, per la presenza di altri sali non è passato in soluzione.

III. *Acqua continuamente aereata* (prove 7, 8, 9).

In queste prove abbiamo piccole differenze nelle quantità di piombo disciolte e queste corrispondono con molta approssimazione alla solubilità del solfato piombico (V. nota precedente). Anche in queste condizioni, dunque, convien riconoscere che si è formato solfato piombico, il quale solo è rimasto disciolto. Non si ha qui in soluzione il piombito calcico dipendentemente da due cause differenti:

1° Il continuo affluire d'ossigeno avrà determinata la formazione di un piombito meno solubile perchè contenente maggior quantità di ossido piombico, come ci autorizza a ritenere il colore giallastro osservato nei depositi di queste prove.

2° Il continuo sopravvenire di anidride carbonica, dell'aria avrà determinata la scomposizione del piombito solubile dapprima formatosi, dando carbonato piombico e carbonato calcico; ed infatti i depositi sono cristallini, pesanti, e reagiscono con acido nitrico con viva effervescenza.

IV. *Acqua continuamente aereata e con anidride carbonica* (prove 10, 11, 12).

In queste prove la quantità di piombo rimasta disciolta è ridotta a piccola proporzione, poco differente nelle varie condizioni, e di poco discosta da quella trovata in presenza di solfato sodico nella 1ª serie di esperienze. Le considerazioni al proposito, consegnate nella nota precedente, valgono dunque, anche pel caso attuale. Per azione di anidride carbonica si sarà formato solo poco carbonato acido piombico, la cui formazione è pressochè annullata dalla presenza di altri sali (solfato calcico, cloruro sodico, solfato sodico). E poichè in queste prove, minima è la quantità di piombo passata in soluzione, manca ogni deposito e il piombo rimane quasi inalterato, possiamo trarne una conclusione importante e cioè che la corrosione del piombo è pressochè nulla in presenza di anidride carbonica e di solfati.

Abbiamo in corso altre esperienze relative ai sali magnesiaci, sulle quali riferiremo tra breve.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Nuovi studi sul comportamento del fenol come solvente in crioscopia;

di E. PATERNÒ.

Ho accennato nelle Note precedenti le ragioni per le quali ho creduto utile lo studio del comportamento delle sostanze di diversa funzione chimica nel maggior numero di solventi. Le conoscenze che ora abbiamo intorno all'impiego, come solventi, degl' idrocarburi, e dei loro prodotti di sostituzione alogenati ed anche nitrati, sono sufficienti per formarsi un concetto abbastanza preciso dell'andamento del fenomeno. Ma non è lo stesso per gli altri solventi ossigenati o azotati (fenoli, acidi, amine, alcooli), per i quali mancano quasi interamente i dati per concentrazioni molto elevate, e si osservano delle notevoli lacune per intere funzioni. Così, ad esempio, nei fenoli non è stato studiato il comportamento di nessun alcool. Ho creduto quindi necessario, allo scopo da me prefissomi, di completare l'esame del comportamento delle sostanze di differente funzione anche in taluni dei solventi già sommariamente studiati da altri, e di estenderlo a solventi della più diversa costituzione chimica.

In questa Nota mi occuperò del fenol. Sul fenol, come solvente, esiste uno studio di Eykmann abbastanza completo per il tempo in cui fu fatto ([1]). In seguito il fenol è stato adoperato da qualche chimico per la determinazione del peso molecolare di talune sostanze. Così Zecchini ne fece uso per tentare di risolvere la questione del peso molecolare della metaldeide ([2]), Garelli esaminò il comportamento del pirrolo ([3]) e Garelli e Montanari ([4]) studiarono il comportamento nel fenol della pirocatechina, della resorcina e dell'idrochinone, ricercandovi un argomento in conferma della loro regola che *ogni corpo ciclico che differisca dal solvente per un solo ossidrile deve, disciolto in esso, fornire abbassamenti termometrici più piccoli dei teorici.* Però in tutte queste esperienze non si perviene a concentrazioni molto forti; nei 18 corpi presi in esame dall'Eyk-

([1]) Zeitschrift für Phys. Chemie, IX, 501, 1889.
([2]) Gazz. chim. XXII, II, p. 590.
([3]) Id. XXIII, II, p. 364.
([4]) Id. XXIV, II, p. 286.

mann, per 13 la concentrazione è inferiore all'8 %, e solo per 6 supera il 10 %, con una depressione termometrica che solo in sei casi sorpassa i 5°: le determinazioni con la metaldeide ed il pirrolo sono per soluzioni diluitissime, e quelle con le diossibenzine arrivano sino all'8-9 %. Da queste esperienze risulta che in generale tutte le sostanze studiate (acidi, fenoli, ammine) hanno un comportamento normale o prossimo al normale, e che poco muta col variare della concentrazione: è poi notevole il fatto che tutte le sostanze studiate forniscono una depressione molecolare che aumenta col crescere della concentrazione, eccettuati gli acidi (Eykmann) ed i fenoli (Garelli e Montanari).

Ecco ora i risultati delle mie esperienze:

I. *Acqua.*

Punto di congelamento del fenol 40°,18.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
1	0,727	2,68	3,68	66,24
2	2,351	8,38	3,56	64,08
3	3,220	10,94	3,39	61,02
4	4,109	13,04	3,17	57,12
5	5,241	16,67	3,18	57,25
6	6,289	19.02	3,02	54.43
7	7,326	21,17	2,89	52,01
8	9,402	25,10	2,67	48,05
9	11,236	27,90	2,48	44,69
10	12,346	29,29	2,37	42,70
11	13,885	30,95	2,30	40,12
12	15,957	32,77	2,05	36,96
13	18,707	34,67	1,85	33,36
14	22,685	36,46	1,61	28,93
15	27,728	37,92	1,37	24,61

2. *Bromoformio.*

Punto di congelamento del fenol $39^0,99$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
16	0,8208	0,20	0,243	61,48
17	2,5002	0,65	0,259	65,53
18	5,9328	1,57	0,264	66,79
19	11,9154	3,08	0,258	65,27
20	19,7419	5,03	0,254	64,26
21	32,5433	7,90	0,243	61,48

3. *Toluene.*

Punto di congelamento del fenol $39^0,92$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
22	0,4782	0,36	0,752	69,18
23	1,3645	0,97	0,711	65,41
24	3,8735	2,68	0,691	63,57
25	7,6579	5,09	0,664	61,09
26	11,6716	7,44	0,637	58,60
27	15,8879	9,62	0,605	55,66
28	23,6335	13,32	0,559	52,42

4. *Paraxilene.*

Punto di congelamento del fenol $39^0,20$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
29	0,6408	0,45	0,702	76,21
30	2,4435	1,57	0,642	68,05
31	4,6930	2,95	0,628	66,57
32	7,9796	4,76	0,594	62,9[illegible]
33	11,4650	6,57	0,574	60,84
34	19,8724	10,42	0,524	55,54
35	24,5828	12,57	0,511	54,16

5. *Nitrobenzina.*

Punto di congelamento del fenol $40^0,00$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
36	0,9364	0,55	0,587	72,20
37	2,2357	1,26	0,534	65,68
38	4,7856	2,62	0,547	67,28
39	8,9027	4,84	0,543	66,79
40	14,3148	7,58	0,529	65,07
41	18,6162	9,79	0,526	64,70
42	31,1052	15,65	0,503	61,87

6. *Bromotoluene.*

Punto di congelamento del fenol $40^0,06$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
43	1,999	0,72	0,360	61,56
44	6,164	2,38	0,386	68,01
45	9,767	3,70	0,378	64,64
46	17,262	6,00	0,347	59,34
47	24,476	7,58	0,309	52,84
48	27,679	9,18	0,331	56,60
49	38,852	11,29	0,290	49,59
50	53,605	12,62	0,235	40,18

7. *Veratrol.*

Punto di congelamento del fenol $39^0,66$.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
51	1,886	0,62	0,447	61,68
52	6,439	3,39	0,526	72,59
53	10,371	5,66	0,546	75,35

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
54	14,189	8,12	0,572	78,94
55	17,112	9,92	0,580	80,04
56	22,637	13,63	0,602	83,08
57	27,827	17,29	0,621	85,70
58	33,108	22,99	0,694	95,77
59	37,571	25,49	0,678	93,56
60	42,981	28,89	0,672	92,74

8. *Ossalato di etile.*

Punto di congelamento del fenol 40°,31.

61	0,4942	0,24	0,485	70,81
62	1,3493	0,67	0,496	72,41
63	2,9097	1,51	0,518	75,60
64	4,0103	2,56	0,523	76,36
65	6,9939	3,74	0,534	77,96
66	10,1129	5,65	0,558	81,47
67	13,3609	7,94	0,594	86,72
68	17,4097	10,64	0,611	89,21

9. *Alcool.* — Punto di congelamento del fenol 39°,74.

69	0,346	0,52	1,502	69,09
70	0,943	1,44	1,527	74,24
71	2,076	3,26	1,570	72,22
72	2,881	4,54	1,575	72,45
73	4,191	6,86	1,636	75,26
74	10,496	17,50	1,572	72,31
75	7,750	12,11	0,561	71,80
76	9,207	14,43	1,567	72,08
77	12,554	20,25	1,613	74,19
78	17,046	27,05	1,587	73,00

10. *Alcool benzoico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,29.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassomento	Abbassamento molecolare
79	0,9098	0,59	0,648	69,98
80	2,3851	1,52	0,637	68,79
81	4,0868	2,61	0,638	68,92
82	6,5152	4,22	0,647	69,87
83	10,4520	6,77	0,647	69,87
84	20,1853	13,28	0,657	70,95

11. *Etere bietilico della glicerina.*

Punto di congelamento del fenol 39°,72.

85	0,218	0,16	0,734	108,63
86	0,612	0,39	0,637	94,28
87	1,225	0,73	0,595	88,06
88	1,938	1,14	0,588	87,02
89	2,958	1,77	0,598	88,50
90	4,324	2,63	0,608	89,98
91	5,448	3,34	0,613	90,72
92	7,314	4,82	0,659	97,53
93	11,175	8,12	0,726	107,45
94	12,440	8,92	0,709	104,93
95	16,654	12,39	0,741	109,67

12. *Timol.*

Punto di congelamento del fenol 39°,53.

96	0,801	0,46	0,574	86,10
97	1,447	0,76	0,525	78,75

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
98	2,320	1,23	0,530	79,50
90	3,408	1,75	0,513	76,95
100	4,951	2,41	0,486	72,90
101	7,173	3,33	0,464	69,60
102	9,662	4,46	0,462	69,30
103	12,372	5,67	0,458	68,70
104	15,060	6,71	0,446	66,91
105	18,313	7,95	0,434	65,10
106	21,666	9,29	0,428	62,20
107	26,135	10,74	0,419	62,99
108	28,748	11,83	0,415	62,25
109	32,836	13,58	0,413	62,10

13. *Salicilato metilico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,11.

110	0,5265	0,26	0,493	74,94
111	3,4394	1,54	0,447	67,94
112	5,7162	2,51	0,439	66,73
113	8,8784	3,92	0,441	67,03
114	12,4964	5,50	0,440	66,88
115	17,8793	7,72	0,432	65,66
116	28,2442	9,84	0,423	64,80
117	30,1990	12,54	0,413	63,08

14. *Acido formico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,21.

118	0,5036	0,73	1,449	66,65
119	1,1728	1,66	1,415	65,09

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
120	2,0802	2,91	1,393	64,08
121	6,5575	8,32	1,238	56,95
122	8,8549	10,61	1,198	55,11
123	12,2465	13,80	1,126	51,79
124	16,1847	17,31	1,069	49,17

15. *Acido acetico.*

Punto di congelamento del timol 39°,73.

125	0,874	0,89	1,018	61,08
126	2,005	2,07	1,032	61,92
127	3,227	3,39	1,050	63,00
128	4,433	4,51	1,017	61,02
129	5,826	5,61	0,963	57,78
130	8,202	7,57	0,923	55,38
131	10,907	10,49	0,961	57,66
132	13,090	12,08	0,922	55,32
133	16,491	15,02	0,911	54,66
134	22,297	19,22	0,862	51,72
135	33,363	27,92	0,836	50,16
136	35,480	29,18	0,822	49,32
137	43,538	33,93	0,779	46,74
138	51,771	38,92	0,753	45,10

16. *Acido valerianico.*

Punto di congelamento del fenol 40°,09.

139	0,4129	0,30	0,726	74,05
140	0,9397	0,67	0,712	72,62

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
141	2,3732	1,59	0,669	68,24
142	4,0251	2,62	0,651	66,40
143	6,3505	3,98	0,625	63,75
144	8,9841	5,44	0,605	61,71
145	12,7908	7,43	0,579	59,06
146	16,0963	9,12	0,567	57,83
147	18,0864	10,41	0,575	58,65

17. *Piridina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,35.

148	0,6791	0,60	0,883	69,66
149	1,6390	1,43	0,872	68,89
150	2,8450	2,60	0,913	72,13
151	4,5587	4,36	0,956	75,52
152	6,9073	7'12	1,031	81,45
153	8,6394	9,68	1,120	88,48
154	10,6959	11,94	1,116	88,16

18. *Anilina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,39.

155	0,5211	0,39	0,748	69,56
156	1,7871	1,35	0,757	70,40
157	4,6536	3,57	0,770	71,61
158	7,1845	5,60	0,779	72,45
159	10,0385	8,20	0,816	75,89
160	12,1587	9,96	0,819	76,17
161	17,0943	14,22	0,831	77,29

19. *Dimetilanilina.*

Punto di congelamento del fenol 40°,21.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
162	0,5965	0,34	0,569	68,85
163	1,3188	0,87	0,659	79,74
164	2,3693	1,46	0,616	74,34
165	4,8174	2,60	0,602	73,84
166	7,6365	4,63	0,619	74,90
167	10,4270	6,36	0,609	73,69
168	15,4828	9,89	0,632	76,47

20. *Etilsuccinimide.*

Punto di congelamento del fenol 39°,70.

N. d'ordine	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare
169	1,313	0,74	0,563	71,50
170	4,512	2,72	0,602	76,45
171	9,619	6,82	0,709	90,04
172	12,755	10,26	0,804	102,11
173	18,262	15,32	0,842	106,93
174	21,065	18,92	0,898	114,05
175	28,060	27,95	0,996	126,49
176	32,764	35,41	1,080	137,16

Riservandomi a discutere in altra occasione e comparativamente ad altri solventi i risultati ottenuti, sembrami che per ora possa dedursi:

1° Per quanto riguarda gli idrocarburi ed i loro derivati alogenici e nitrogenati, mentre che dalle esperienze di Eykmann col tetracloruro di carbonio, il difenilmetano e la naftalina, sembrava

che la depressione molecolare tendesse a crescere con la concentrazione, le mie esperienze col bromoformio, la nitrobenzina, il toluene, il parabromotoluene e il paraxilene mostrano nettamente ch'essa invece diminuisce col crescere della concentrazione.

2° Gli alcooli nel fenol hanno un comportamento assai regolare, e la depressione molecolare presenta una costanza rimarchevolissima col variare della concentrazione. Per l'alcool etilico l'abbassamento molecolare che è 74,24 per una concentrazione di meno che l'I %, è di 73 per una concentrazione superiore al 17 %; per l'alcool benzoico è 69,98 per la concentrazione dell' 1 % (0,9098) e 70,95 per una concentrazione di più del 20 %; nè per lo stesso etere bietilico della glicerina, che è un alcool secondario, la variazione è molto notevole.

3° Per i fenoli, dalle esperienze di Eykmann (timol, p-cresol, α-naftol, bromofenol) si deduce una rimarchevole costanza, con tendenza ad aumentare con la concentrazione. Le esperienze mie sul timol e sul salicilato metilico mostrano invece che l'abbassamento molecolare va gradatamente decrescendo con l'aumentare della concentrazione. La stessa cosa avviene, secondo le esperienze di Garelli e Montanari, con le biossibenzine.

4° In quanto agli acidi dalle esperienze di Eykmann (acido benzoico, cinnamico, fenilpropionico) si deduce un andamento costante, tranne che per l'acido benzoico, pel quale oltre ad aversi un abbassamento molecolare minore in valore assoluto della maggior parte delle altre sostanze si nota una notevole decrescenza coll'aumentare della concentrazione. Cogli acidi formico, acetico e valerianico da me esaminati si ha lo stesso andamento; e da questo punto di vista può dirsi che nel fenol come solvente quelli che dànno il comportamento più lontano dal normale sono propriamente gli acidi.

5° Gli alcaloidi (metilanilina, naftilammina, p-toluina) diedero ad Eykmann per la depressione molecolare valori che aumentano notevolmente con la concentrazione. Le esperienze da me fatte con la piridina, la anilina, la dimetilanilina, quantunque io mi sia spinto a concentrazioni più forti di quelle dell'Eykmann, non mostrano questo comportamento così spiccato. È degno di nota il fatto che per l'acetoanilide (per analoghe variazioni di concentrazione) la depressione molecolare è maggiore di alcune unità che non sia per

la metilanilina, la toluidina, la naftilammina. Un fatto analogo si osserva con l' etilsuccinimide per la quale l'aumento è rilevantissimo.

6° Dalle esperienze di Eykmann risulta che talune sostanze che non rientrano nelle funzioni chimiche sopraenumerate, quali la canfora, il benzofenone, dànno una pressione molto più elevata della media e che cresce notevolmente con la concentrazione. Lo stesso ho osservato col veratrol e con l'ossalato di etile.

7° Finalmente è degno di nota il comportamento dell' acqua, la quale dà una pressione molecolare senza dubbio inferiore alla normale che rapidamente decresce con l' aumentare della concentrazione. Il comportamento dell' acqua è perfettamente analogo a quello degli acidi.

Merita poi tutta l'attenzione il fatto dell'aumento della depressione molecolare, col crescere della concentrazione. Comunemente cogli altri solventi si ha un comportamento inverso, che si spiega nel maggior numero dei casi ammettendo che in molte sostanze le molecole siano riunite in complessi, che si disgregano in soluzioni diluite, mentre in soluzioni concentrate rimangono in tutto o in parte polimerizzate. Ammettere che vi siano dei casi, in cui avvenga il contrario, è tutt'altro che razionalo. Si può spiegare il fatto supponendo che si formino dei complessi molecolari tra il fenol e la sostanza disciolta, i quali funzionando come una sola molecola, avrebbero il solo effetto di diminuire la quantità del solvente, ed in proporzione tanto maggiore quanto più si aggiunge di sostanza. Oppure si può in generale supporre che vi siano sostanze che mischiate influiscano l'una sull'altra, facendo mutare il rapporto relativo della complessità delle loro molecole.

Sopra alcune nuove sintesi di composti omociclici;

nota di ENRICO RIMINI.

(Giunta il 12 luglio 1896).

Allo scopo di estendere le interessanti reazioni scoperte principalmente da Claisen, e che si basano sopra la condensazione degli

eteri con eteri chetonici o chetoni, ho intraprese alcune esperienze che descriverò brevemente in questa nota preliminare, riservandomi, a più tardi, la continuazione di questo studio.

Condensazione dell'etere acetondicarbonico coll' etere ossalico.

Fatto l'alcoolato con 1 grammo di sodio e 15 grammi di alcool assoluto e raffreddandolo con ghiaccio vi si versano entro pian piano gr. 4 di etere acetondicarbonico e successivamente gr. 2 $^1/_2$ di etere ossalico.

Le quantità adoperate sono tali che corrisponda a due atomi di sodio una molecola di ciaschedun etere.

Il liquido tosto intorbida e dopo un riposo di circa dieci ore si ha nella bevuta una massa quasi compatta di colore giallo che stemperata con etere viene lavata ripetutamente sul filtro con tale solvente sino a che non passi del tutto incoloro.

Il sale sodico, in tal modo ottenuto, si scioglie nei carbonati alcalini con colorazione giallo-rossastra.

Se si acidifica colla quantità calcolata di acido solforico diluito (1 : 4) la sua soluzione acquosa concentratissima, e si estrae più volte con etere la massa, per eliminazione del solvente si separano dal residuo piccoli cristallini aghiformi bianchi che vengono purificati per successive cristallizzazioni dall'etere acetico.

Portati alla temperatura di 140^0 cominciano a decomporsi assumendo un colorito rosso che va facendosi bruno coll' aumentare della temperatura ed a 156^0 sono totalmente decomposti.

I numeri ricavati dall'analisi corrispondono a quelli richiesti dalla formula :

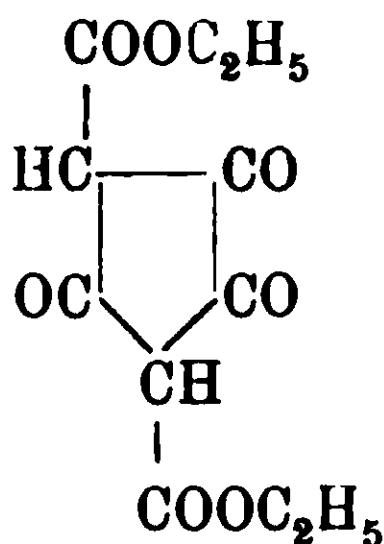
$$C_{11}H_{12}O_7$$

Gr. 0,1192 di sostanza diedero gr. 0,2250 di CO_2 e gr. 0,0464 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato
C	51,47	51,56
H	4,32	4,68

Con molta propabilità al nuovo composto si potrà assegnare la struttura:

```
   COOC2H5
   |
  HC———CO
   |    |
  OC    CO
    \  /
     CH
     |
    COOC2H5
```

e considerarlo quindi come l'*etere dietilico* dell' acido *trichetopentametilenmetadicarbonico.*

La sua soluzione diluita si comporta rispetto alle soluzioni metalliche come risulta dal sottoposto specchietto:

Reattivo	Comportamento
$AgNO_3$	dà un precipitato giallastro;
$HgCl_2$	la soluzione intorbida a caldo;
$BaCl_2$	dà un precipitato giallo citrino;
$(C_2H_3O_2)_2Pb$ . .	dà un precipitato giallo: il colore si fa più intenso col riscaldamento: solubile a caldo in un eccesso di reattivo;
$(C_2H_3O_2)_2Cu$ . .	dà un precipitato verdognolo;
$FeCl_3$	dà un precipitato rosso bruno.

Allo scopo di dimostrare l'esistenza di tre carbonili nei prodotti ora citati, cercai prepararne la triossima.

Facendo cadere poco a poco 3 gr. del sale sodico in una soluzione acquosa concentratissima di 6 gr. di cloridrato di idrossilammina e dopo aver aggiunto un forte eccesso di carbonato potassico in polvere, si aiuta la reazione scaldando a b. m. sino a che la massa pastosa dapprima formatasi non sia completamente sciolta. Per raffreddamento si ha un precipitato bianco insolubile in alcool ed etere petrolico, solubilissimo nell'acqua dalla quale si purifica per successive cristallizzazioni.

Le analisi diedero numeri che conducono alla formula :

$$C_9H_{13}NO_9 .$$

I. gr. 0,2026 di sostanza diedero gr. 0,2918 di CO_2 e gr. 0,0867 di H_2O.

II. gr. 0,1844 di sostanza diedero cc. 7,8 di azoto misurati a 11^0,4 e 773 mm. di pressione.

In cento parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	39,28	—	38,70
H	4,75	—	4,65
N	—	5,01	5,01

Questi numeri dimostrano che la reazione è più complicata di quanto a prima vista era da aspettarsi.

Condensazione dell'etere acetondicarbonico coll'etere malonico.

Visto il risultato ottenuto coll'etere ossalico, era da ritenere che sostituendolo coll'etere malonico si sarebbe pervenuti a derivati del *trichetoesametilene.*

Operando peraltro nelle condizioni di temperatura precedentemente notate, non si approda ad alcun risultato: se invece si scalda la bevuta con bagno ad olio alla temperatura di 120^0 per circa due ore in modo da eliminare completamente l'alcool, si forma una massa compatta solidissima tanto che riesce assai difficile spezzarla. Conviene perciò stemperarla con etere e lasciarla a contatto con questo per parecchio tempo, sino a che si sia sciolta tutta la resina.

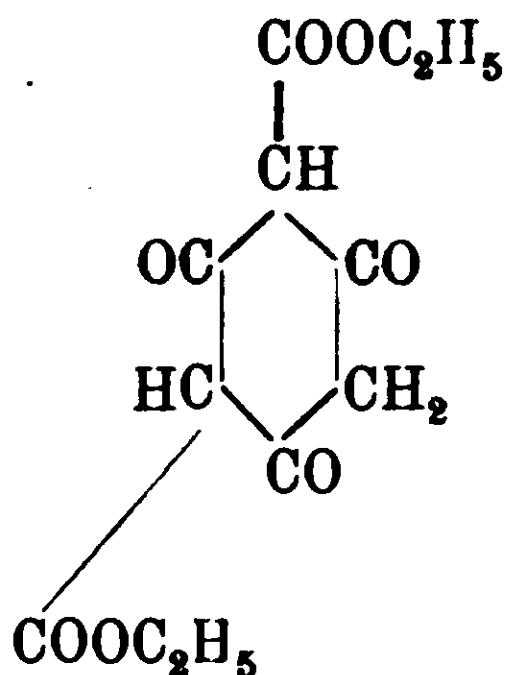
Allora si filtra il sale separatosi e lo si lava su filtro ripetutamente con etere.

Si ha così una polvere gialla assai solubile nell'acqua.

Trattando la soluzione *concentratissima* con acido acetico sino a debole reazione acida si ha un precipitato bianco eccessivamente solubile nel benzolo, purificabile dall' etere petrolico da cui si se-

para io magnifici mammelloncini color giallo-pallido. Fondono a 100-101.

L'analisi ci conduce a considerare la nuova sostanza come l'*etere dietilico* dell'acido *trichetoesametilenmetadicarbonico :*

$$
\begin{array}{ccc}
 & COOC_2H_5 & \\
 & | & \\
 & CH & \\
OC & & CO \\
| & & | \\
HC & & CH_2 \\
 & CO & \\
/ & & \\
COOC_2H_5 & &
\end{array}
$$

La soluzione acquosa alcoolica di questo etere per trattamento con percloruro di ferro dà una colorazione rosso-bruna intensa, con l'acetato di rame un precipitato azzurro chiaro.

Condensazione dell'etere acetondicarbonico coll'etere succinico.

Da ultimo ho voluto esperimentare se fosse possibile condensare l'etere acetondicarbonico ccl succinico in modo da pervenire a derivati del *trichetoeptametilene.*

La reazione peraltro non procede nel modo desiderato.

Non appena comincia a distillare alcool, si nota che il liquido intorbida pel separarsi di una sostanza giallo citrina.

Si ha contemporaneamente uno svolgimento gassoso che va sempre più aumentando mentre la sostanza di giallo citrina diviene giallo bruna.

Cessata la distillazione dell'alcool si tratta la massa nel modo già descritto. Il nuovo prodotto è solubile in acqua con colorazione rossastra.

Da questa soluzione per azione di anidride carbonica si separa una sostanza che alle proprietà ed al punto di fusione 126° si riconosce per *etere succinilsuccinico.*

Se poi si versa nelle acque madri acido acetico si separa un secondo prodotto di color bianco, purificabile dall'etere petrolico da cui si separa in aghi che fondono a 98°.

La sua soluzione alcoolica decolora con prestezza il permanganato.

All'analisi si ebbero i seguenti dati :

Gr. 0,1970 di sostanza diedero gr. 0,4068 di CO_2 e gr. 0,1040 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{10}O_4$
C	56,31	56,47
H	5,86	5,88

La nuova sostanza è debolmente solubile nei carbonati alcalini e la sua soluzione leggermente ammoniacale dà precipitato bianco col nitrato di argento, cloruro mercurico ed acetato di piombo; verde chiaro coll'acetato di rame; col cloruro ferrico poi assume un color rosso vivo che si converte tosto in rosso bruno.

Le piccole quantità in cui si ottiene questo prodotto non hanno permesso di sottoporlo ad uno studio ulteriore.

Se in fine si tornano ad acidificare le acque madri con acido cloridrico, si separa una terza sostanza che viene purificata dal benzolo in cui è assai poco solubile.

Si ottiene così una minutissima polvere color carnicino che fonde a 186-187°. Allorquando si determina il punto di fusione si nota che oltre i 180° il colore si fa intenso sino a che non fonde con colorazione rosso vinosa, nel raffreddamento diventa color rosso mattone. Anche questo prodotto decolora, in soluzione alcoolica, il permanganato.

All'analisi si ebbero numeri concordanti con quelli richiesti dalla formula :

$$C_7H_6O_4.$$

Gr. 0,1874 di sostanza diedero gr. 0,3738 di CO_2 e gr. 0,0652 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato
C	54,39	54,54
H	3,86	3,89

La sua soluzione acquosa leggermente ammoniacale ha le seguenti proprietà :

Reattivo	Comportamento
$AgNO_3$. . . .	dà precipitato bianco solubile a caldo;
$HgCl_2$	si rapprende in una massa gelatinosa giallognola insolubile in un reattivo;
$BaCl_2$	non dà precipitato;
$(C_2H_3O_2)_2Pb$ . .	dà precipitato bianco sporco insolubile in un eccesso di reattivo;
$(C_3H_3O_2)_2Cu$ . .	dà un precipitato voluminoso color verde erba;
$FeCl_3$	dà un precipitato violetto scuro solubile in eccesso di reattivo.

Bologna, Giugno 1896.

Nuove osservazioni sul comportamento crioscopico di sostanze aventi costituzione simile a quella del solvente;

nota di FELICE GARELLI.

(Giunta il 22 luglio 1896).

Nel mio primo lavoro [1] su questo argomento io ho comunicato che l'indene sciolto in naftalina fornisce abbassamenti del punto di congelamento anormali ; e, per molte ragioni, già espresse a suo tempo, la causa dell'anomalia va cercata, con ogni probabilità, nella separazione di parte dell'indene con il solvente solido.

Già allora era mio intendimento di completare, non appena mi fosse possibile, lo studio crioscopico di tutti i corpi della serie in

[1] Gazz. chim., anno XXII, parte II, pag. 256

denica: l'occasione di porlo in effetto mi venne fornita in quest'anno dai signori Kraemer e Spilker [1], dacchè essi hanno isolato in discreta quantità dal catrame di carbon fossile, il rappresentante più semplice di questa classe di corpi e cioè il *ciclopentadiene.*

Di questo interessante idrocarburo, già intravveduto da altri chimici nei prodotti di distillazione del catrame di carbon fossile, i detti autori hanno fatto uno studio accurato e sono riusciti a metterne in chiaro la costituizione. Questa è confermata, come si vedrà, dalle esperiènze crioscopiche descritte nella presente nota.

Ciclopentadiene [2].

Ammesso che il composto della formola C_5H_6 corrisponda effettivamente al furano ed al pirrolo esso doveva presentare un comportamento crioscopico anormale in soluzione di benzolo, dacchè è questo l'idrocarburo aromatico col quale esso sta nella medesima relazione che passa fra l'indene e la naftalina.

Ed era inoltre molto probabile che, verificandosi tale anomalia essa sarebbe poco spiegata o per lo meno alquanto minore di quella propria del pirrolo in benzolo: ciò perchè già ho trovato che in naftalina l'indene è meno anormale dell'indolo, ed in generale poi ho constatato che passando dai nuclei complessi a quelli più semplici diminuisce nella sua entità la caratteristica anomalia.

Ambedue queste previsioni si sono verificate. Dalla memoria di Kraemer e Spilker si rileva che il ciclopentadiene si trasforma spontaneamente in un polimero avente doppio peso molecolare. Era della massima importanza per me l'assicurarmi ch'io eseguivo le determinazioni crioscopiche sopra ciclopentadiene puro, esente da ogni traccia di polimero. Per questa ragione io ho purificato il composto distillandolo ripetutamente a bagno maria con deflemmatore e sopratutto poi ho avuto cura di introdurlo nell'apparecchio

[1] Berichte, XXIX, pag. 552.

[2] Il ciclopentadiene ed il suo polimero che hanno servito a queste esperienze vennero messi gentilmente a mia disposizione dal signor dottor G. Kraemer di Berlino.

Per la sua cortesia, già altra volta sperimentata, sono lieto di porgergli qui i miei sentiti ringraziamenti.

G. Ciamician.

crioscopico non appena distillato, lasciandolo a sè solo pochi minuti.

Per pesarlo ed introdurlo nell'apparecchio di Beckmann mi servii della pipetta picnometrica di Sprengel.

Ciclopentadiene in benzolo, $C_5H_6 = 66$

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 49)	peso molecolare (costante = 53)
I.	0,5401	0°,34	78	84,1
II.	1,4820	0 ,96	76	81,8
III.	2,3051	1 ,49	75,7	81,4
IV.	3,4830	2 ,24	76,2	82,5
V.	5,8098	3 ,64	78,2	84,5

La deviazione dei valori trovati pel peso molecolare dal valore teorico non è molto rilevante, come del resto si prevedeva; però il modo col quale variano i pesi molecolari trovati alle diverse concentrazioni stabilisce con sicurezza che si tratta di soluzione anormale perchè si separa una soluzione solida. Di fatti si osserva anche questa volta un lieve decrescere del peso molecolare con l'aumentare delle concentrazioni: e solo quando queste sono elevate il peso molecolare tende nuovamente a risalire.

A fine di far risaltare meglio tale anomalia ed anche per essere più sicuro che il ciclopentadiene tratta.o come dissi sopra non contiene traccio di polimero, ho eseguito alcune determinazioni in soluzione di paraxilene. In questo solvente l'anomalia doveva cessare perchè i due idrocarburi che fanno da solvente e da corpo sciolto più non si corrispondono.

Ciclopentadiene in paraxile. (Costante = 43)

	concentrazione	abbassamento	peso molecolare
I.	0,8729	0°,57	65,8
II.	1,5010	0 ,96	67,2
IH.	2,3784	1 ,44	71,0

La soluzione congela dunque secondo la teoria ed i pesi molecolari che si ottengono crescono regolarmente con l'aumentare delle

concentrazioni. Il fenomeno opposto, ch'io ho veduto verificarsi molte volte mi pare quindi diventi sempre più una caratteristica di quelle soluzioni che congelano anormalmente in seguito a separazione di soluzione solida.

Nel mio ultimo lavoro (1) ho cercato di dare, di questo fatto, una spiegazione che mi sembra in buona armonia con la teoria di van't Hoff.

Diciclopentadiene.

Per studiare il comportamento crioscopico di questo corpo in vari solventi l'ho purificato accuratamente distillandolo più di una volta a pressione ridotta secondo le norme consigliate da Kraemer e Spilker.

Stavolta ho cercato di assicurarmi che il composto non conteneva traccio della combinazione monomolecolare: esso di fatto fondeva a 32°,5 C. e bolliva a 84° alla pressione di 30 mm. In soluzione benzolica questo polimero fornisce il peso molecolare che corrisponde a $C_{10}H_{12}$

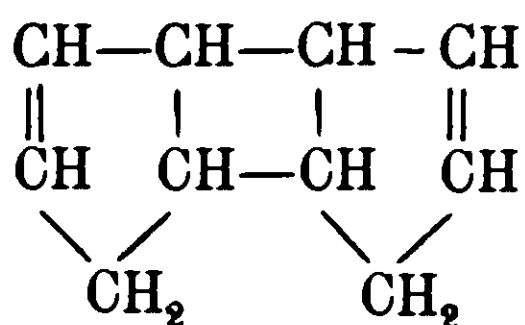
concentrazione	abbassamento	peso molecolare (costante = 49)
0,7302	0°,275	130
1,7410	0 ,68	129,2
2,9010	1 ,09	131

Passando dal monociclopentadiene al composto bimolecolare sparisce del tutto l'anomalia. Si tratta però di un corpo che ha evidentemente la medesima funzione chimica del primo e che gli assomiglia in molte sue proprietà.

Anche ciò prova dunque che la funzione chimica non esercita alcuna influenza sulla formazione di soluzioni solide: perchè il fenomeno si verifichi è d'uopo anzitutto che i corpi ciclici funzionanti da solvente e da corpo sciolto siano dello stesso ordine.

(1) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei vol. V, 1° semestre, fasc. 6°.

Secondo Kraemer e Spilker, il diciclopentadiene avrebbe la formola, :

```
CH—CH—CH - CH
||   |    |   ||
CH  CH—CH  CH
  \ /      \ /
  CH2      CH2
```

opperò sarebbe un composto a tre nuclei.

È presumibile perciò ch'esso riprenderà il comportamento anormale solo quando verrà sciolto in un idrocarburo a tre nuclei analogamente costituito.

Nella speranza di portare qualche contributo allo studio della costituzione di questo interessante polimero, io l'ho successivamente sperimentato in soluzione di naftalina, di difenile e di fenantrene: ed in tutti e tre i solventi io ho constatato un comportamento normale.

Diciclopentadiene in naftalina, $C_{10}H_{12} = 132$

concentrazione	abbassamento	peso molecolare costante = 70
0,5032	0°,27	130,4
1,0269	0 ,54	133,1
2,2811	1 ,16	137,6
5,1770	2 ,55	142,1

Diciclopentadiene in difenile, (costante = 80)

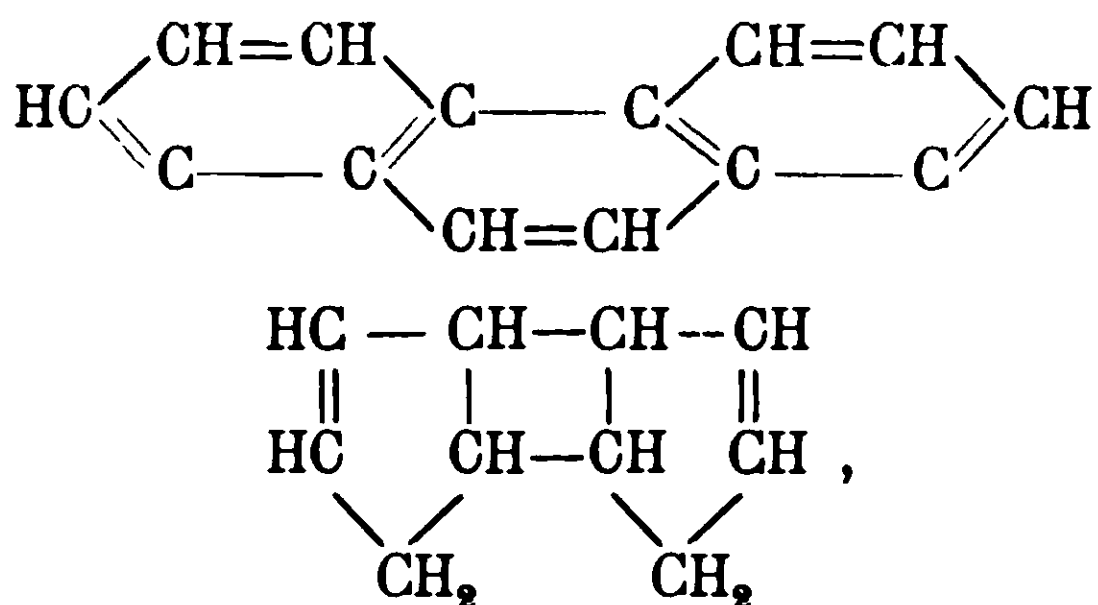
concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,6660	0°,40	133,2
1,8350	1 ,11	133,4
3,0663	1 ,77	138
5,9410	3 ,39	140

Diciclopentadiene in fenantrene, (costante = 120)

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
1,0721	0°,99	130
2,6457	2 ,44	130,1
3,5020	3 ,18	132

Rispetto al comportamento della soluzione feoaotrenica nulla si poteva prevedere dacchè quantunque ambedue i composti siano dello stesso ordine (ammessa, ben inteso pel diciclopentadiene la costituzione data da Kaemer e Spilker) pure dall'esame delle formolo rispettive

```
     ,CH=CH\            ,CH=CH\
HC<           >C—— C<            >CH
     \\C—— C//          \\C ——C//
               \CH=CH/
```

```
HC — CH—CH--CH
||   |   |   ||
HC   CH—CH   CH ,
  \  /    \  /
  CH2      CH2
```

si vede che siamo ben lungi dall'avere una corrispondenza perfetta. Sopratutto si vede che il nucleo mediano del diciclopentadiene è fatto con soli 4 atomi di carbonio, quello del fenantrene con 6: e siccome soluzioni formate da corpi tra i quali intercedono simili relazioni non furono finora sperimentate, così a priori non si poteva con fondamento fare alcuna supposizione.

Il comportamento normale della soluzione fenantrenica adunque non infirma per nulla la formola di costituzione proposta da Kraemer e Spilker pel diciclopentadiene.

Fluorene.

Per ultimare lo studio crioscopico dei corpi della serie indenica dovevo ancora sperimentare il fluorene. Questo composto che, come è noto, è l'indene corrispondente al fenantrene, è normale in soluzione di benzolo e di naftalina: sciolto nel fenantrene ne innalza addirittura il punto di fusione e sembra costituire con esso una miscela isomorfa.

Fluorene in benzolo, $C_{13}H_{10} = 166$.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,9062	0^{0},30	156
1,8010	0 ,57	158
3,1004	0 ,955	162

Fluorene in naftalina (costante = 70)

concentrazione	abbassamento	peso molecolare
0,8116	$0^{0},34$	166
1,7410	0 ,725	168

Fluorene in fenantrene

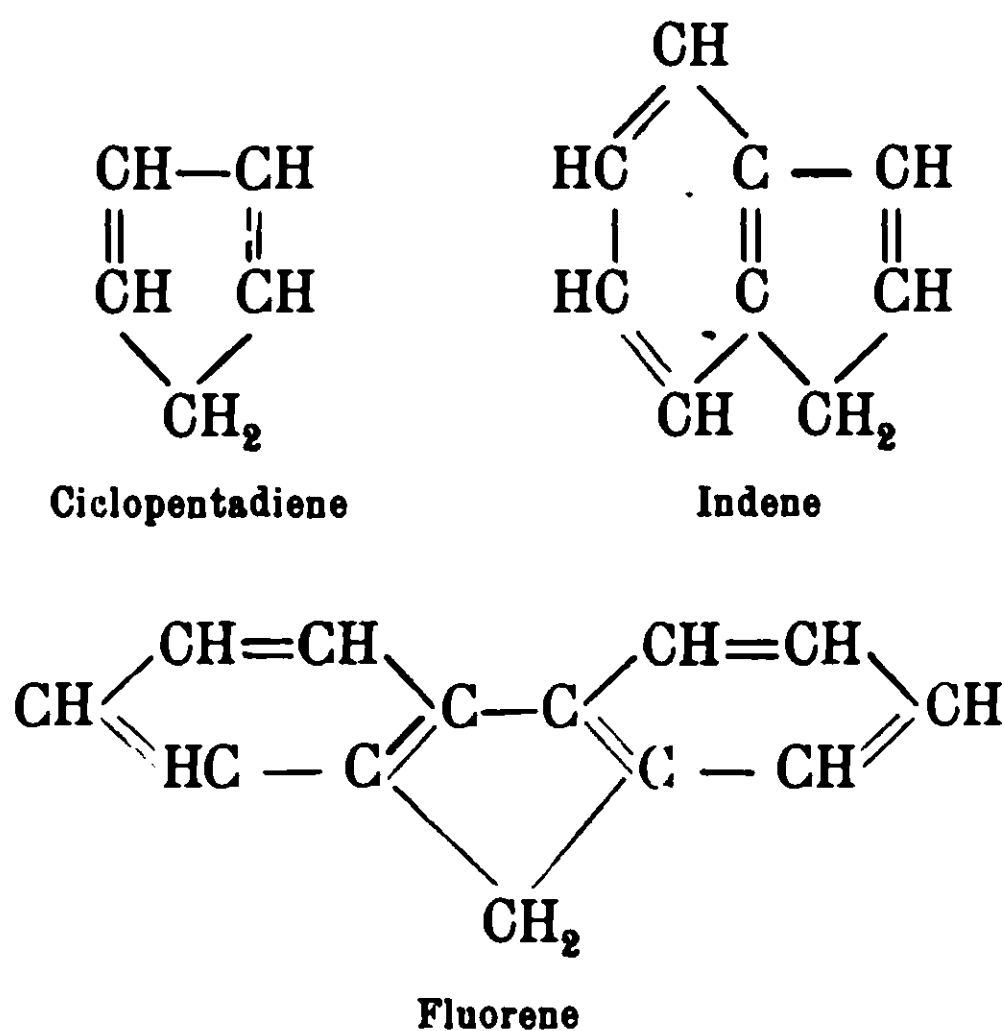
concentrazione	innalzamento del punto di fusione
0,661	$0^{0},035$
1,262	0 ,135

La nuova serie di anomalie ch'io ho così realizzata è perfettamente comparabile a quella costituita dal pirrolo, dall'indolo e dal carbazolo :

```
CH—CH              CH
||   ||           //  \
CH   CH        HC      C — CH
  \ /          |       ||   ||
  CH2          HC      C    CH
                 \\   / \  /
                  CH      CH2
```

Ciclopentadiene   Indene

```
   ,CH=CH,      ,CH=CH,
CH<       >C—C<       >CH
   \HC — C/    \C — CH/
          \    /
           CH2
```

Fluorene

Di fatto anche in questa serie si vede che l' anomalia va crescendo dal termine più semplice, cioè dal ciclopentadiene, al più complesso; ed inoltre si nota che tutti i termini della serie indenica sono un po' meno anormali dei corrispondenti composti azotati. Di fatto il ciclopentadiene è un po' meno anormale del pirrolo in benzolo; l'indene in soluzione di naftalina lo è meno dell'indolo,

ed infine tanto il carbazolo come il fluorene innalzano il punto di fusione del fenantrene invece di abbassarlo; ma il primo composto produce un innalzamento molto maggiore di quello cagionato dal secondo.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1896.

Ricerche intorno ai composti del biureto.

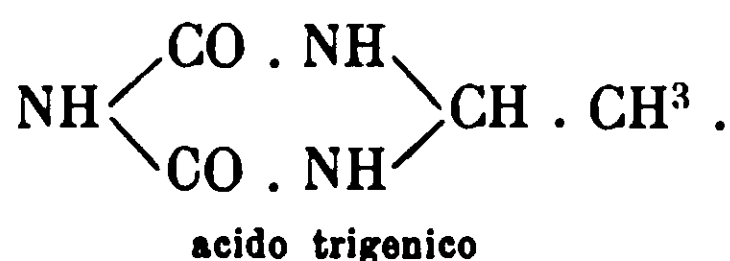
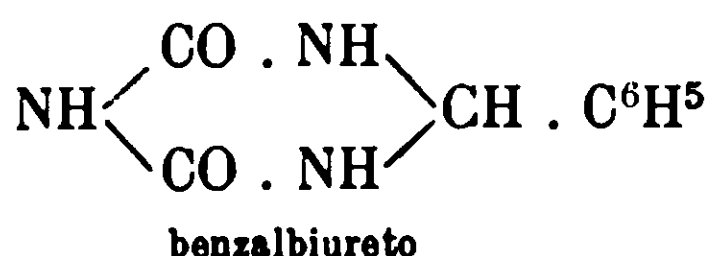
III. Benzalbiureto e composti affini [1];

di UGO SCHIFF.

(*Giunta il 13 luglio 1896*)

Al benzalbiureto, preparato alcuni anni fa nel mio laboratorio da P. Biginelli [2], viene attribuita una costituzione, che lo renderebbe il perfetto analogo dell' acido trigenico, se questo ha veramente la costituzione dagli autori ammessa :

$$NH\begin{cases} CO\ .\ NH \\ CO\ .\ NH \end{cases}CH\ .\ C^6H^5 \qquad NH\begin{cases} CO\ .\ NH \\ CO\ .\ NH \end{cases}CH\ .\ CH^3\ .$$

benzalbiureto — acido trigenico

Si noti del resto, che il benzalbiureto fu di fatti ottenuto per azione dell'aldeide benzoica sul biureto, mentre che Rob. Schiff [3] non è riuscito a preparare l'acido trigenico da biureto ed acetaldeide.

A. Ostrogovich [4] s'è in quest'ultimo tempo occupato della metildiossitriazina $NH\begin{cases} CO - N \\ CO - NH \end{cases}C{-}CH^3$, la quale differisce dall'acido trigenico per mezzo di due atomi d'idrogeno. Nella continuazione di queste ricerche fu pure tentata l' addizione di idrogeno con metodi differenti; ma acido trigenico non si potè ottenere per questa via. — Malgrado le ricerche importanti di I. Herzig [5] la costituzione dell' acido trigenico non può perciò ritenersi definitivamente stabilita.

Parlerebbe in favore delle due formole sopracitato, se si potesse ottenere il beazalbiureto col metodo adoperato nella preparazione dell'acido trigenico, cioè per azione dell'acido cianico sulla benzal-

[1] Per le note I e II confr. Orosi 1896, fasc. 4°, pag. 109 e fasc. 5°, pag. 145.
[2] Biginelli, Gazz. chim. ital. XXIV, I, pag. 293.
[3] Rob. Schiff, Berichte ecc., 1877, pag. 1381.
[4] Ostrogovich, Orosi, Voi. XIX, pag. 77, (1896).
[5] Herzig, Monatshefte, 1881, pag. 398.

deide. Esiste una antica osservazione di Liebig ([1]), che prometteva un buon resultato. A seconda di questa nota di Liebig si ha una reazione con forte riscaldamento, mentre che tutto si rappiglia in una massa bianca. Potei costatare che i fatti si compiono proprio in questo modo. Se la benzaldeide è bene disseccata, il riscaldamento è moderato e nessun gasse si sviluppa. La massa bianca non è benzalbiureto, ma *acido cianurico* ripristinato.

Benzalbiureto non potè essere ottenuto neppure, quando benzaldeide ed acido cianurico si scaldarono in tubo chiuso ed in un bagno di limatura di ferro, sino allo sdoppiamento dell'acido.

La formazione di sostanze bianche solide fu pure osservata da Baeyer (1860) nell'azione dell'acido cianico sull'aldeide valerica e da Harms (1870) coll'acroleina. I prodotti non sono stati analizzati e perciò ci manca tuttora la prova, che l'acido cianico agendo su altre aldeidi, possa generare corpi analoghi all' acido trigenico. I. Herzig (l. c. 1881) voleva occuparsi di questo quesito, ma non mi è noto, che egli abbia pubblicato qualche cosa in proposito.

L' azione della benzaldeide sul biureto idratato non dà che poco benzalbiureto. Molto più vantaggioso egli è, di sovrascaldare direttamente dei pesi eguali di urea e di benzaldeide. Col lento crescere della temperatura della massa, si forma prima la benzaldiurea $C^7H^6(NH.CO.NH^2)^2$, che quindi, perdendo ammoniaca, passa parzialmente in benzalbiureto. Nel riscaldamento della massa sino a 220-230^0 distillano : benzaldeide, acqua, ammoniaca, carbonato ammonico e rimane un residuo bianco, che si lava prima coll' etere, poi coll'alcool freddo e che quindi viene cristallizzato sistematicamente dall' alcool bollente. La parte poco solubile consiste in acido cianurico. Il benzalbiureto viene finalmente cristallizzato dall'acqua bollente. Fonde a 272-273^0, come già ha trovato Biginelli.

Fu trovato azoto per cento	21,71
la formola $C^7H^6(C^2H^4N^3O^2)^2$ richiede	21,98 $^0/_0$.

Metilbenzalbiureto.

Trattando il biureto colla potassa alcoolica e con joduro alcoo-

([1]) Liebig, Annalen d. Pharm. **22**, (1837), pag. 140, riprodotto unicamente nel trattato di Gmelin, Ed. 4ª, Voi. VI, pag. 20.

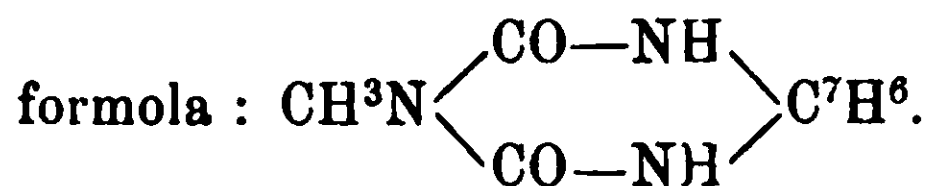
lieo, non si riesce ad introdurvi radicali alcoolici. Secondo A. W. Hofmann ([1]) non si ottengono alchibiureti, quando si tratta l'etere allofanico con alchilamine. Il benzalbiureto invece si presta all'introduzione di radicali alcoolici, se la mescolanza, aggiunta di potassa alcoolica, viene per alcune ore scaldata a ricadere.

Joduro di metile e potassa metilalcoolica furono adoperati in quantità sufficiente per la sostituzione di tre atomi d'idrogeno, ma riusci l'introduzione di *un* metile soltanto. Dal prodotto della reazione, neutralizzato con qualche goccia di acido cloridrico, fu per distillazione eliminato l'alcool metilico e dopo estrazione dell'joduro potassico per mezzo dell'acqua, il residuo fu più volte cristallizzato pure dall'acqua.

Metilbenzalbiureto forma piccoli aghi prismatici, che fondono a 238°. Si scioglie facilmente nell'acqua bollente e nell'alcool, appena nell'etere.

Fu trovato azoto in 100 parti	20,57
per $C^{10}H^{8}(CH^{3})N^{3}O^{2}$ si calcola il	20,48 %.

È molto probabile che il metile occupi il posto accennatogli nella formola :

$$CH^{3}N\begin{matrix}\diagup CO-NH\diagdown \\ \diagdown CO-NH\diagup\end{matrix}C^{7}H^{6}.$$

Etilbenzalbiureto.

Fu preparato come il composto metilico per mezzo di joduro di etile e potassa alcoolica. Cristallizzato dall'acqua bollente, fonde a 250°.

Benzaldi (metilurea).

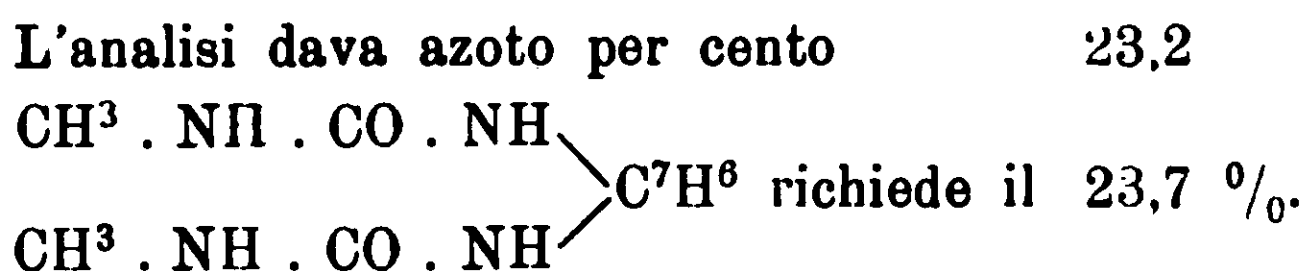
Questo composto fu preparato allo scopo di conferma della formola di costituzione, assegnata al metilbenzalbiureto.

Una soluzione alcoolica moderatamente concentrata di metilurea, aggiunta di benzaldeide e di qualche goccia di acido cloridrico concentrato, a poco a poco si rappiglia in ciuffi di aghi ed in ag-

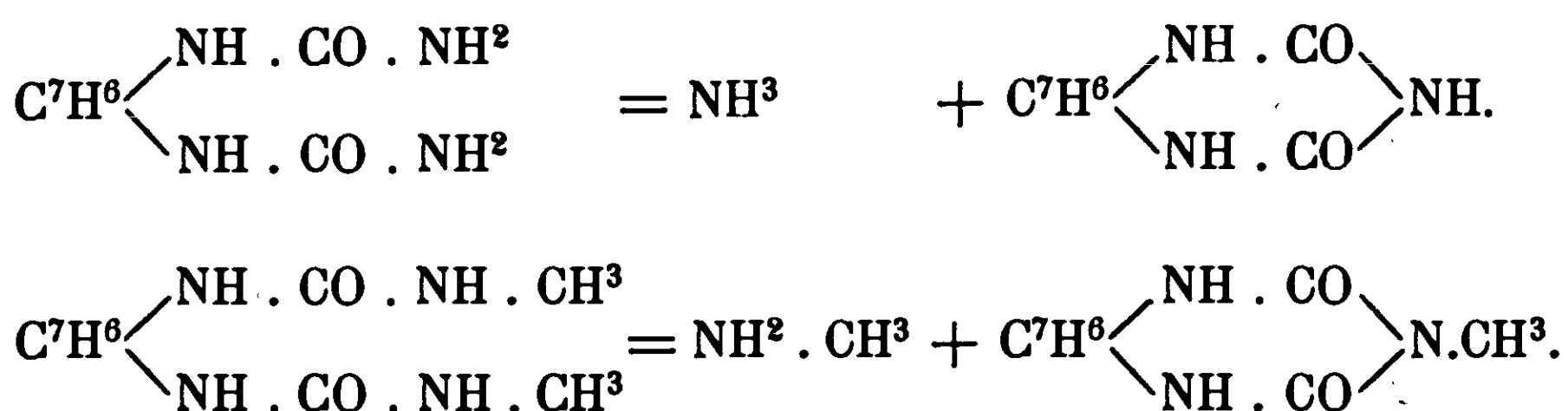
([1]) Hofmann, Berichte ecc. IV (1871), pag. 265.

gregati di cristalli duri. Nella preparazione con soluzioni acquose, le si vogliono alquanto più concentrate. Il composto fu cristallizzato dall'alcool acquoso, sino a che il punto di fusione si mantenne costante a 187-188⁰.

L'analisi dava azoto per cento 23,2

$$\left.\begin{array}{l}CH^3\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH \\ CH^3\,.\,NH\,.\,CO\,.\,NH\end{array}\right\rangle C^7H^6 \text{ richiede il } 23{,}7\ \%.$$

In modo analogo del passaggio della benzaldiurea in benzalbiureto, eliminandosi ammoniaca, la benzaldimetilurea dovrebbe trasformarsi in metilbenzalbiureto, perdendo metilamina

$$C^7H^6\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CO\,.\,NH^2 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH^2\end{array}\right. = NH^3 + C^7H^6\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CO \\ NH\,.\,CO\end{array}\right\rangle NH.$$

$$C^7H^6\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CH^3 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH\,.\,CH^3\end{array}\right. = NH^2\,.\,CH^3 + C^7H^6\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CO \\ NH\,.\,CO\end{array}\right\rangle N.CH^3.$$

Parzialmente si ha difatti questa trasformazione, ma la reazione è abbastanza complessa. La benzaldimetilurea, scaldata a bagno di acido solforico lentamente sino a 250⁰, cede molta metilamina, ammoniaca, carbonato ammonico, benzaldeide e un poco di acqua. I gassi ammoniacali furono condensati nell'acido cloridrico e furono analizzati i cloroplàtinati.

Il residuo giallo è di circa 80 p. c. della diurea adoperata ed è di natura complessa. Dopo estrazione coll'etere, coll'alcool freddo e coll'ammoniaca acquosa allungata, la parte indisciolta fu quattro volte cristallizzata dall'alcool acquoso bollente, scolorando anche col carbone. Il metilbenzalbiureto, ottenuto in piccola quantità, mostra tutte le proprietà di quello preparato in altra maniera: soltanto il punto di fusione era ancora un poco basso (230⁰ invece di 238⁰). Nelle acque madri si trova un poco di una sostanza cristallina di punto di fusione più alto, probabilmente benzalbiureto. Nell'estratto ammoniacale si trovò acido cianurico ed acidi metilcianurici.

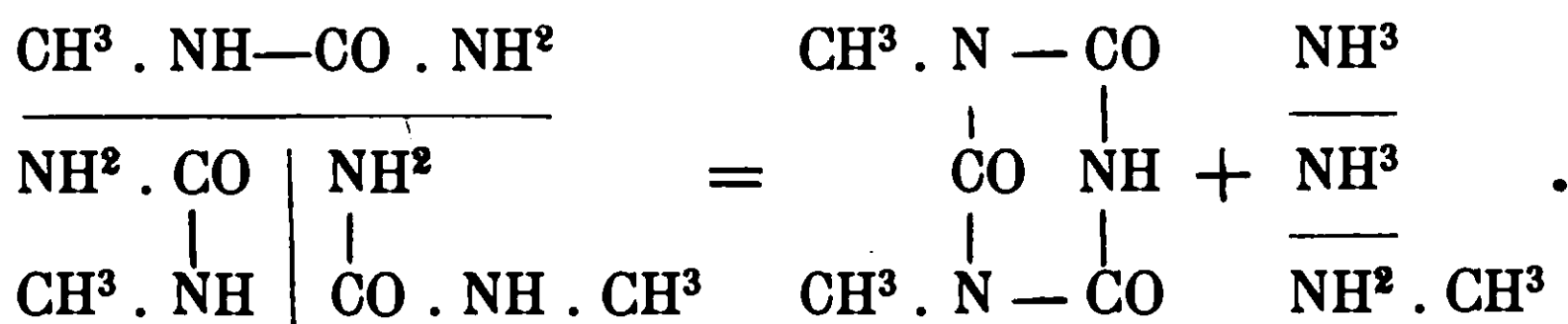
Acido dimetilcianurico.

Quando metilurea ed aldeide benzoica vengono scaldati insieme sin verso 220°, la reazione è differente da quella, che in condizioni eguali si verifica coll' urea. La maggiore parte della benzaldeide distilla inalterata. La metilurea perde il 30 p. c. all'incirca in acqua, carbonato ammonico, ammoniaca e metilamina e rimane un residuo giallo semisolido. Lavato coll' etere, il residuo in gran parte si scioglie nell'alcool bollente e col raffreddamento cristallizzano delle squame splendenti, che nel liquido mostrano una debole fluorescenza azzurra. Cristallizzato dall' acqua bollente, il composto si depone in forma di aghi appiattiti larghi, che fondono a 220°,5 corretti. Essi consistono in *acido dimetilcianurico* $C^3H(CH^3)^2N^3O^3$ forse mescolato ad un poco di acido trimetilcianurico

	trovato	acido dimetil-cianurico	acido trimetil-cianurico
C °/₀	39,00	38,22	42,10
H	4,50	4,46	5,26
N	26,30	26,75	24,56

I due composti non sono esattamente separabili per mezzo dell'ammoniaca acquosa. Il composto trimetilico si scioglie alquanto nella soluzione ammoniacale del composto dimetilico e cristallizza poi insieme a questo. Da un dosamento acidimetrico, adoperando la fenolftaleina quale indicatore, resulta che il preparato rinchiude circa 94 °/₀ di acido dimetilcianurico.

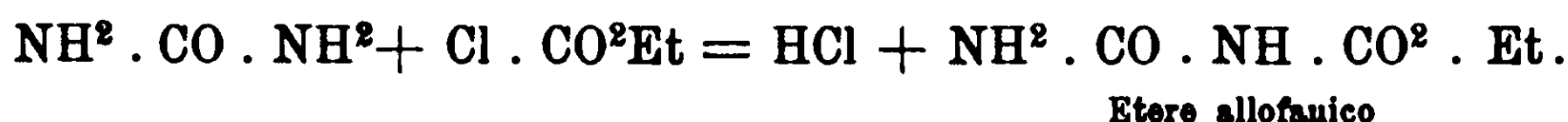
La trasformazione della metilurea può essere rappresentata dallo schema :

```
CH³ . NH—CO . NH²             CH³ . N — CO        NH³
─────────────────                   |     |       ───
NH² . CO | NH²          =          CO    NH   +   NH³    .
      |  | |                        |     |       ───
CH³ . NH | CO . NH . CH³      CH³ . N — CO        NH² . CH³
```

Probabilmente la benzaldeide serve unicamente da solvente e rende la reazione più netta in seguito ad un riscaldamento uniforme in seno ad un liquido.

A. W. Hofmann [1] ha avuto l'acido dimetilcianurico come prodotto della distillazione secca della metilacetilurea. La decomposizione in questo caso è una reazione molto complessa.

Urea ed etere clorocarbonico.

Adoperando pesi equimolecolari di questi due composti, la reazione, stando a Wilm e Wischin [2], si compierebbe a seconda dell'equazione :

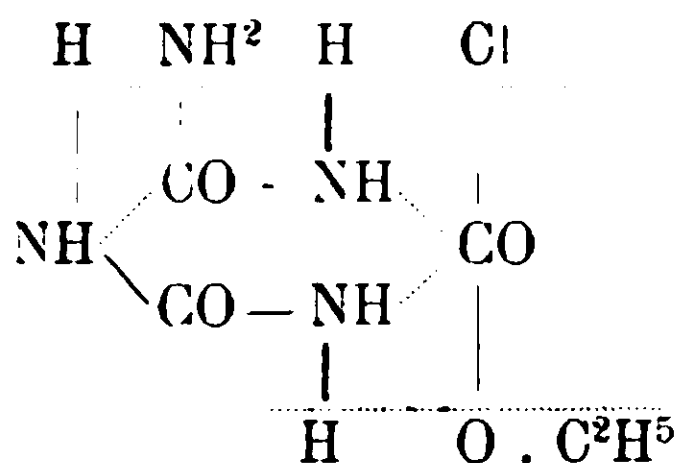
$$NH^2 . CO . NH^2 + Cl . CO^2Et = HCl + \underset{\text{Etere allofanico}}{NH^2 . CO . NH . CO^2 . Et.}$$

Siccome questo etere, trattato a 100° coll' ammoniaca acquosa, passa facilmente e quasi quantitativamente in biureto, queste due reazioni presenterebbero uno dei migliori metodi per la rapida preparazione di biureto puro. Ma la reazione fra i due composti non si compie neppur di lontano tanto nettamente.

Pesi equimolecolari (gr. 5 urea e gr. 10 etere) scaldati per circa 3 ore, prima a 100°, poi sino all'ebollizione dell'etere, non tramandano neppure una traccia di gas cloridrico. La massa si rappiglia in cristalli; un terzo circa dell' etere non aveva presa parte alla reazione e poteva essere decantato dai cristalli, che poi furono lavati coll' etere etilico. I due liquidi, decomposti lentamente al contatto dell'aria umida, abbandonavano un liquido oleoso. Questo liquido neutro, dopo lavaggio con soluzione allungata di carbonato sodico e poi coll'acqua, era insolubile in quest'ultima e si trasformò in uretano nel riscaldamento coll'ammoniaca. Queste proprietà accennano ad etere carbonico.

Il prodotto cristallino della reazione, cristallizzato dall' acqua bollente, forniva gr. 3,5 di *acido cianurico*, e le acque madri non davano altro che *sale ammonico* ed una traccia di biureto, ma nulla

(1) Hofmann, Berichte occ. **14**, (1881), pag. 2728.
(2) Wilm e Wischin, Annalen d. Chem. **147**, pag. 155.

di etere allofanico. La trasformazione aveva luogo a seconda dello schema :

```
H   NH²  H    Cl
|    :   |
|  .CO - NH.   |
NH<          CO
   \CO - NH'   |
         |     |
         H     O . C²H⁵
```

L'alcool formato trasforma in etere carbonico una parte dell'etere clorocarbonico.

Adoperando 2 mol. di urea per 1 mol. di etere clorocarbonico (circa pesi eguali) non si svolge neppur questa volta del gas cloridrico, ma verso la fine dell' operazione si sprigiona un poco di cloruro di etile. L' etere clorocarbonico era quasi completamente consumato e questa volta il prodotto cristallino incoloro, accanto ad acido cianurico, sale ammonico e pochissimo biureto, rinchiudeva circa 1 gr. di etere allofanico su 6 gr. di urea adoperata. Ma l'etere allofanico era di difficile purificazione e per separarlo completamente dall'acido cianurico. si volle la trasformazione in biureto e quindi la sepazione per mezzo della potassa alcoolica allungata (1). Il metodo in questione perciò non è vantaggioso per la preparazione di etere allofanico o di biureto.

Urea e cloruro di carbonile.

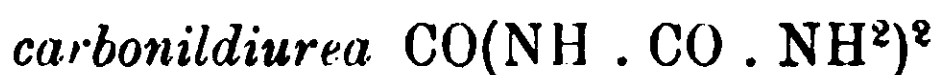
La formazione di grande quantità di acido cianurico, descritta in ciò che precede, ricorda un metodo di preparazione di quest'acido, descritto in quest' ultimo tempo da Archdeacon e Cohen (2). Essi propongono di trattare l' urea con cloruro di carbonile alla temperatura di 200 a 230°. Gli autori non si sono rammentati che un metodo simile, sino dal 1872, era già stato studiato da Ernst Schmidt nelle singole sue fasi (3).

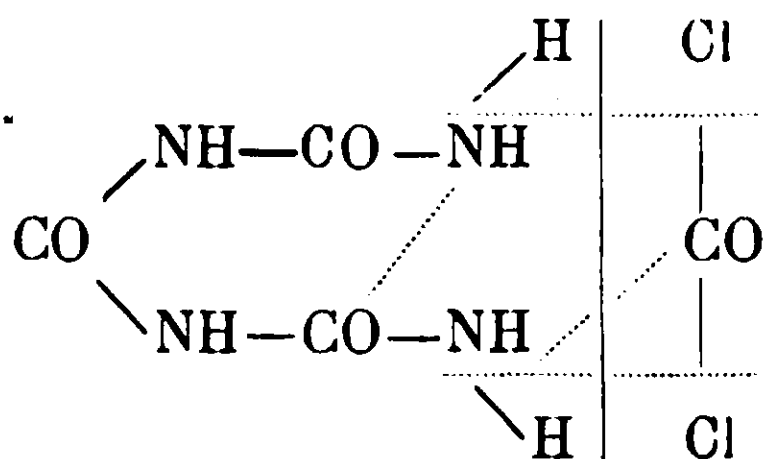
(1) U. Schiff, Berichte ecc. **29**, (1896), 299.

(2) Archdeacon e Cohen, Proc. chem. Soc. N. 154, p 148.

(3) E Schmidt, Journ. f. pr. Chem. (2) **5**, p 35.

Ho preparato il prodotto intermedio la

carbonildiurea $CO(NH\,.\,CO\,.\,NH^2)^2$

scaldando l'urea colla soluzione di fosgene nel toluene (20 %) per due giorni a 100. La trasformazione era completa. L'osservazione di Archdeacon e Cohen, che i due composti, scaldati per 4 ore a 180°, si mostrano appena alterati, deve rinchiudere un qualche errore.

La carbonildiurea, più volte cristallizzata dall'alcqua bollente, si presenta in scagliette micacee, che fondono a 231-232° e non danno nessuna reazione biuretica. Come già osserva E. Schmidt, la carbonildiurea passa in acido cianurico nello ulteriore riscaldamento col fosgene, probabilmente a seconda dello schema:

Le tre molecole di acido cianico, che si liberano nella trasformazione di 3 mol. di carbonildiurea, darebbero luogo alla formazione di una quarta molecola di acido cianurico.

La preparazione del carbonildibiureto di E. Schmidt, per mezzo della soluzione toluenica del fosgene al 20 % (due giorni a 100°) non dava che poco prodotto. Si scioglie poco anche nell'acqua bollente. Si depone in forma di polvere microcristallina bianca, che comincia a fondere con decomposizione a 235°. Dà ancora una debole reazione biuretica.

Solubilità dell'acido cianurico.

Nelle ricerche precedentemente esposte ed in altre eseguite negli ultimi tre anni nel mio laboratorio, si aveva spesse volte occasione di dubitare di quel che da 76 anni si trova nei trattati intorno alla solubilità dell'acido cianurico, della sua solubilità cioè in 40

parti di acqua a temperatura media. Tale notizia deriva in origine da Chevallier e Lassaigne [1] e dice verbalmente:

" L' eau froide en dissont environ un quarantième ". È quasi certo, che si tratta qui sin da principio di uno sbaglio di scrittura o di stampa e che il " *quarantième* " doveva invece essere un " *quatrecentième* ". Il relativo acido cianurico era preparato per mezzo della distillazione secca dell'acido urico e probabilmente non era del tutto puro. Ora l' acido cianurico ancora un poco impuro si mostra spesse volte solubile in 350 a 450 p. di acqua alla temperatura di 13 a 16°. Sembra come se questa notizia antica sia stata dell'altro sfigurata negli autori francesi, siccome P. Lemoult [2] ultimamente dice:

" Les auteurs..... considérent cet acide comme soluble à raison " de 40 gr. par litre ",

Ma questo sarebbe una solubilità in 25 p. di acqua.

Lo stesso Lemoult trova a 8° in un litro di soluzione satura circa gr. 1,5 di acido cianurico, dunque nella proporzione di 1 : 666. Del resto l'acido è ancora meno solubile. Facilmente si trovano in questo caso dei valori troppo alti, siccome la solubilità è considerevolmente aumentata da piccole quantità di impurezze. Oltre a ciò l'acido cianurico forma facilmente delle soluzioni sovrasature molto persistenti. Esse rinchiudono probabilmente due idrati differenti, di cui ognuno avrà la sua propria solubilità.

È molto difficile di purificare l'acido per la sola cristallizzazione dall'acqua, anche più volte ripetuta, siccome forma dei composti appunto con alcuni corpi, che prendono nascimento nella stessa preparazione dell'acido. Ma questi corpi sono solubili nella potassa alcoolica allungata o vengono da essa decomposti. Acido cianurico puro può essere ottenuto, facendolo bollire colla potassa alcoolica allungata, decomposizione del sale potassico formato, ripetizione di questa operazione e cristallizzando finalmente più volte dall'acqua.

Negli ultimi tre anni feci eseguire un grande numero di determinazioni di solubilità di acido cianurico, gradualmente purificato col metodo indicato. Nel seguito espongo soltanto tre di queste

(1) Chevallier et Lassaigne, Ann. chim. phys. (II) **13**, p. 160 (1820).

(2) P. Lemoult, Compt. rend. **121**, (1995), p. 351.

serie, che basteranno per dimostrare, come l'acido cianurico più purificato si rende anche meno solubile. I valori indicano le parti di acqua richieste per la soluzione di una parte di acido cianurico anidro.

	I.	II.	III.
Acido cianurico greggio	342 a 24°	390 a 20°	403 a 14°,5
più volte cristallizzato dall'acqua.	415 a 13°,5	561 a 18°	600 a 11°
	486 a 13°	661 a 16°	694 a 12°
più volte purificato p. m. di potassa alcoolica . . .	757 a 16°	775 a 13°	777 a 13°
	828 a 15°	783 a 12°	804 a 12°
	— —	861 a 10°	832 a 11°

Una parte di acido cianurico anidro si scioglie dunque a temperatura media in circa 800 parti di acqua; mostra perciò la *ventesima* parte della solubilità, che per 75 si trovava nella letteratura.

Spesse volte le determinazioni furon ripetute dopo più giorni e qualche volta dopo settimane, sempre per la medesima soluzione, per mettersi al sicuro di una sovrasaturazione. La maggior parte dei dosamenti fu fatta per pesata, disseccando l'acido a 100–110°. Soltanto nei dosamenti fatti nell'ultimo anno fu adoperato il metodo acidimetrico proposto da Lemoult (l. c.), dopo che tale metodo era stato messo a prova con una soluzione decinormale di acido cianurico. Il metodo torna eccellentemente. Adoperando la fenoftaleina come indicatore, la colorazione si manifesta, quando per 1 mol. di acido cianurico anidro è consumata una mol. d'idrato potassico. Questo metodo di dosamento è applicabile anche all'acido dimetlcianurico.

I dosamenti precedenti sono stati eseguiti dal signor F. Ferrari, che mi ha aiutato pure con sommo zelo nell'esecuzione di una parte delle ricerche precedentemente esposte.

Firenze, Istituto di Studi Superiori.

Azione del cloruro di solforile sul paracresol.
(Monocloro e dicloro p-cresol);

nota di G. MAZZARA e M. LAMBERTI-ZANARDI.

(*Giunta il 24 luglio 1896*).

I.

Azione di una molecola di SO_2Cl_2 sopra una molecola di p-cresol.

o-cloro-p-cresol

(C_7H_7ClO).

Gr. 25 di p-cresol, cristallizzato e fus. a 36°, vennero addizionati di gr. 34 di cloruro di solforile : dopo poco si manifesta, a freddo, la reazione con forte sviluppo di calore e svolgimento di vapori di HCl ed SO_2, reazione che venne allora mitigata mantenendo il pallone in un bagno di acqua fredda e completata da ultimo riscaldando leggermente a bagno maria.

Il prodotto venne trattato con soluzione diluita di carbonato sodico, indi distillato in corrente di vapor d'acqua : passò così un olio pesante di un color giallo chiaro trasparente che alla pressione ordinaria distilla completamente inalterato alla temperatura di 197-198°, e che raffreddato fortemente con sale e neve non solidifica affatto.

Questo prodotto, seccato nel vuoto sull'acido solforico, ha dato all'analisi i seguenti risultati :

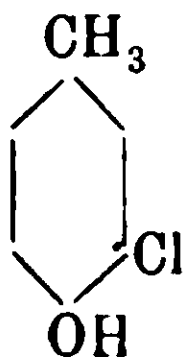
Gr. 0,3419 di sostanza bruciata con ossido di calcio hanno fornito gr. 0,338 di AgCl, vale a dire gr. 0,0836 di cloro.

E cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per C_7H_7ClO
Cl	24,45	24,91

Per tutte le sue proprietà questo prodotto appare identico a quello che Schall e Dralle [1] hanno ottenuto per azione del cloro.

[1] Berichte 17, 2528.

sul sale sodico del p-cresol, e noi non ci siamo curati di ossidarne l'etere metilico e passare all'acido cloroanisico, perchè da quanto diremo in seguito risulta evidentemente che esso è l'o-cloro-p-cresol della seguente costituzione:

Identico prodotto noi abbiamo ottenuto operando in soluzione cloroformica e riscaldando a bagno maria alla temperatura di 50-55°. Con questo metodo si ottiene l'o-cloro-p-cresol con un rendimento assai migliore che seguendo le indicazioni di Schall e Dralle.

II.

Azione di due molecole di SO_2Cl_2 su una molecola di p-cresol.

o-dicloro-p-cresol

$(C_7H_6Cl_2O)$.

Gr. 25 di p-cresol vennero addizionati poco a poco mediante imbuto a rubinetto e raffreddando leggermente allo scopo di mitigare la reazione, di gr. 68 di cloruro di solforile: cessato lo svolgimento dei vapori di HCl ed SO_2, il prodotto si presenta sotto forma di un liquido assai denso, e si purifica o distillandolo direttamente in corrente di vapor d'acqua, o sciogliendolo dapprima nell'idrato potassico, riprecipitando la soluzione filtrata con un acido diluito e distillando poscia come sopra l'olio che si separa. Si ottiene così un olio giallo chiaro che non tarda, specialmente nelle ultime porzioni del distillato, a rapprendersi in una massa solida cristallina. Per ulteriore purificazione l'abbiamo ridistillato in corrente di vapor d'acqua e poscia trasformato nel sale ammonico facendolo digerire con ammoniaca diluita. La soluzione alcalina filtrata ed acidificata con H_2SO_4 diluito, separa una sostanza oleosa che ben presto si rapprende in cristalli duri, incolori, fusibili a 38-39°: questi sono

solubilissimi nell'etere petrolico, e la soluzione raffreddata esternamente con ghiaccio, separa dei lunghi prismi incolori, trasparenti, i quali, stante la temperatura assai elevata dell'ambiente, che supera di molto i 30°, in parte si liquefanno non permettendoci di constatare con precisione se fondono realmente a 42° come hanno osservato Claus e Riemann (1).

All'analisi abbiamo avuto i seguenti risultati :

Gr. 0,3356 di sostanza, seccata nel vuoto sull' acido solforico e bruciata con calce viva, hanno fornito gr. 0,5527 di AgCl, vale a dire gr. 0,1367 di Cl.

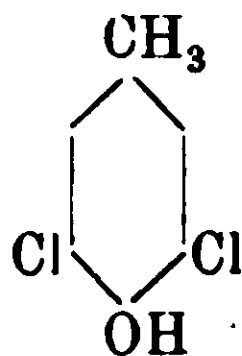
E cioè su 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_7H_6Cl_2O$
Cl	40,32	40,12

Si tratta quindi di un dicloroparacresol che pel suo punto di fusione e per tutte le altre sue proprietà, appare identico a quello ottenuto da Claus e Riemann (2) e cioè o-dicloro-p-cresol della formula :

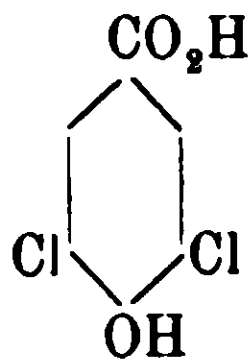
CH_3

Cl Cl

OH

come i sullodati autori hanno dimostrato, trasformandolo mediante l'ossidazione, in soluzione acetica, con acido cromico in acido dicloroossibenzoico della forma :

CO_2H

Cl Cl

OH

Come abbiamo accennato in una precedente comunicazione a pro-

(1) Berichte 16, 1598.

(2) Ibid.

posito dell'azione del cloruro di solforile sul carbazol, Peratoner e Finocchiaro ([1]) dapprima ed in seguito Peratoner e Genco ([2]), guidati dal fatto che il fenol, la resorcina, la floroglucina per l'azione del cloruro di solforile ingenerano rispettivamente un mono, un di ed un tricloroderivato, mentre i loro eteri acidi non reagiscono affatto col cloruro di solforile, deducono:

1° che tutti i fenoli, anche i monovalenti, reagiscono col cloruro di solforile nella forma desmotropica secondaria chetonica.

2° che la clorurazione in posizione para se non costante è però la più frequente, facendo eccezione il solo idrochinone che per fenomeni speciali secondari fornisce l'ortobicloroderivato;

3° che tale reazione può costituire una diagnosi, anche quantitativa degli ossidrili fenici.

Sembrando a noi troppo precipitate queste conclusioni, anche per il piccolo numero di fatti che su questo argomento si conoscono, abbiamo intraprese, dopo quelle sul carbazol, le ricerche che più sopra abbiamo esposte, e dai risultati che abbiamo ottenuti ci siamo sempre più confermati nell'idea nostra; e riguardo alla prima deduzione, tenendo fermi i risultati delle ricerche già esposte nelle precedenti memorie, osserviamo che la funzione chetonica dei fenoli in questo caso è resa assai inverosimile dalla formazione di un bicloro derivato del p-cresol. Quanto alla seconda, anche traendola dai pochi fatti osservati dai sullodati ricercatori, sembra, a dir vero, assai precipitata, in quanto che nella resorcina e nella floroglucina gli atomi di cloro che entrano si possono indifferentemente considerare situati in posizione orto come in posizione para rispetto agli ossidrili: aggiungiamo poi che la formazione dell'ortobicloroparacresol non si può spiegare coll'ammissione di fenomeni speciali secondari come hanno fatto Peratoner e Genco per il prodotto biclorurato dell'idrochinone. Riguardo poi alla terza deduzione, le nostre ricerche tanto sul carbazol che sul paracresol hanno posto in chiaro come di questa diagnosi non si possa in verun modo parlare, sia perchè il cloruro di solforile agisce, a freddo, da clorurante anche su composti aventi il gruppo NH, sia perchè in fenoli monovalenti, come risulta dalle nostre esperienze sopra de-

([1]) Gazz. chim. ital. XXIV, I, pag. 236.
([2]) Gazz. chim. ital., XXIV, II, pag. 375.

scritte, possono, a freddo entrare per l'azione del clorure di solforile, anche due atomi di cloro.

Dalle ricerche sino ad ora conosciute, ci par quindi risulti che il cloruro di solforile, quando agisce da clorurante, non ha sui composti organici verura azione speciale, ma costituisce semplicemente un veicolo comodo e blando per introdurre il cloro in quantità determinata.

Per mettere meglio in chiaro questi fenomeni continueremo lo studio di questa reazione.

Parma. Istituto di Chimica generale della R. Università. Luglio 1896.

Sul monoclorotimol e sul diclorocimene;

nota di O. BOCCHI.

(*Giunta il 2 agosto 1896*).

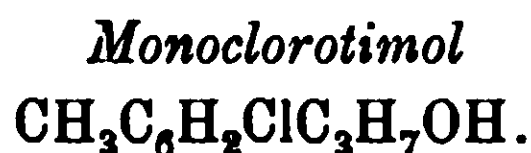
Mazzara [1] facendo ricadere per alcune ore bromotimolato di benzoile (da lui avuto per l'azione del bromo sul benzoiltimol) con una soluzione di potassa alcoolica al 60 $^0/_0$ ottenne bromotimol.

Plancher [2] in seguito ebbe bromotimol per la diretta azione del bromo sul timol.

Io, nella speranza di potere, per queste stesse vie, ottenere monoclorotimol, e studiarne poscia le proprietà, stabilirne la costituzione e formarne i derivati, ho intrapreso delle esperienze, le quali però, per quanto siano state più volte ripetute ed eseguite con una certa diligenza, non mi hanno mai dato risultati soddisfacenti.

Ho ottenuto invece questo composto abbastanza puro e con buon rendimento per la diretta azione del cloruro di solforile sul timol, operando nel modo seguente:

Monoclorotimol

$$CH_3C_6H_2ClC_3H_7OH.$$

Sopra 50 gr. (una mol.) di timol ho fatto gocciolare lentamente

(1) Gazz. chim. ital. XVIII, pag. 514

(2) Gazz. chim. ital. XVIII, pag. 76.

45 gr. (una mol.) di cloruro di solforile. La reazione si è iniziata subito, a freddo, con grande sviluppo di acido cloridrico ed anidride solforosa, ed il liquido formatosi assunse una colorazione giallo-rossastra che andò facendosi sempre più intensa. — Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, ho trattato il prodotto della reazione con una soluzione molto diluita di idrato potassico, leggermente riscaldando. Il liquido ottenuto, lasciato a sè per qualche ora, venne da prima filtrato, per privarlo della parte resinosa che erasi formata, poscia trattato con acido solforico diluito. Si separò così una sostanza oleosa giallo-rossastra che in breve tempo si rapprese in una massa solida. — Questa, raccolta ed asciugata fra carta, venne sciolta in etere di petrolio, da cui si ottenne cristallizzata in grandi tavole rombiche, trasparenti, fus. a 58-60°.

All'analisi ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,2532 di sostanza fornirono gr. 0,1944 di AgCl.

Ed in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{13}ClO$
Cl	18,99	19,24

Clorotimolato di acetile

$$C_3H_7C_6H_2ClCH_3OCOCH_2.$$

Gr. 5 di monoclorotimol fus. 58-60° si riscaldano per 4 ore circa in tubo chiuso con 5 gr. di anidride acetica. Il prodotto della reazione, lavato ripetutamente con soluzione molto diluita di idrato potassico, indi, per mezzo di imbuto a rubinetto, separato e seccato nel vuoto in presenza di acido solforico, si presenta sotto forma di un liquido incoloro. Questo però, lasciato per un certo tempo alla luce, assume una colorazione leggermente gialla.

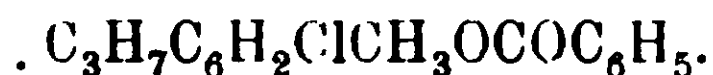
Raffreddato con ghiaccio non si è solidificato, ma ha acquistato soltanto una consistenza sciropposa.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2080 di sostanza diedero gr. 0,1322 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $C_{12}H_{15}ClO_2$
Cl	15,72	15,67

Clorotimolato di benzoile

$. C_3H_7C_6H_2ClCH_3OCOC_6H_5.$

Gr. 10 di elorotimol, sciolti in soluzione concentrata di idrato potassico (60 %), vennero, per un'ora circa, riscaldati a b. m. con cloruro di benzoile. Si ebbe così un liquido oleoso gialliccio, che col raffreddamento si rapprese in una massa compatta dello stesso colore. — Questa venne sciolta in etere di petrolio da cui si separarono bellissimi cristalli quadratici fus. a 71-73°.

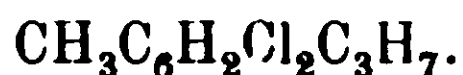
All'analisi ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,2952 di sostanza diedero gr. 0,1489 di AgCl.

Ed in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{17}O_2Cl$
Cl	12,46	12,30

Diclorocimene

$CH_3C_6H_2Cl_2C_3H_7.$

Gr. 100 (4 mol.) di elorotimol perfettamente seccato vennero riscaldati a bagno ad olio con gr. 35 (una mol.) di pentacloruro di fosforo.

Appena la miscela incominciò a fondere verso 50° si ebbe un forte sviluppo di acido cloridrico, diminuito il quale, la temperatura venne portata e mantenuta per circa due ore tra 180-200°. A questo punto la massa solidifica, ma a 230° circa diventa di nuovo fluida. Cessato completamente lo sviluppo di acido cloridrico, il prodotto della reazione, lasciato raffreddare, venne trattato eoa carbonato sodico e distillato al vapor d'acqua. Il diclorocimene passò sotto forma di un liquido limpido ed incoloro, mentre nel pallone rimase una sostanza bruna formata certamente dall'etere triclorotimilfosforico. Il diclorocimene lavato con idrato potassico onde liberarlo dal elorotimol che poteva non aver reagito, e di nuovo distillato al vapor d'acqua, venne con imbuto a rubinetto separato e poscia seccato nel vuoto in presenza di acido solforico. Sottoposto alla distillazione passò tutto a 240-243° (colonna nel vapore).

Questo diclorocimene è probabilmente simile a quello ottenuto

da Gerichten ([1]), clorurando il cimene in presenza di jodio, avendo trovato per esso, lo stesso punto di ebollizione (240-244⁰).

All'analisi ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,2937 di sostanza diedero gr. 0,4147 di AgCl.

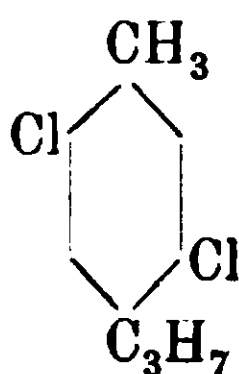
In rapporti centesimali :

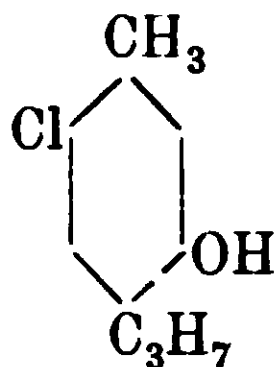
	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}Cl_2$
Cl	34,89	34,97

Ho riscaldato poi questo composto per 12 ore circa, in tubo chiuso alla temperatura di 180-200⁰ con acido nitrico della densità 1,15, ed ho ottenuto acido p-dicloroterefttalico ([2]) fusibile a 306-306⁰,5.

Ho preparato anche l'etere metilico di quest'acido, ed ho trovato come punto di fusione 136⁰.

Il diclorocimene adunque da me ottenuto è il para-diclorocimene rappresentato dalla formola seguente :

CH_3
Cl
Cl
C_3H_7

ed il monoclorotimol dal quale esso deriva avrà l' atomo di cloro al posto *para* rispetto all' ossidrile, e la sua formola di struttura sarà :

CH_3
Cl
OH
C_3H_7

Il cloruro di solforile quindi agendo sul timol, in cui noi abbiamo l'atomo di idrogeno al posto *para* libero, forma, come sul fenol ([3]), un derivato alogenico p-monosostituito.

Parma. Istituto di Chimica, Luglio 1896.

([1]) Ber. **10**, 1252.

([2]) Levy ed Andreocci hanno trovato per punto di fusione dell' acido p-dicloroterefta-lico 305-306⁰ e per l'etere metilico 135-136⁰ (Ber. **21**, 1467-2111).

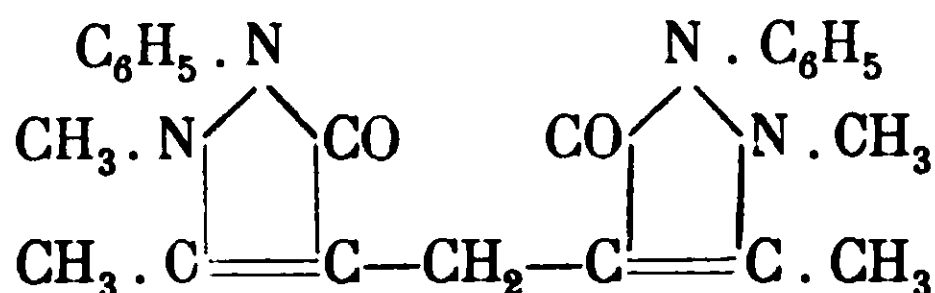
([3]) Dubois e Reihard trovarono che per l'azione del cloruro di solforile sul fenol si forma p-clorofenol; questo venne più tardi confermato dalle numerose esperienze di Peratoner e Finocchiaro. Gazz. chim. ital. T. XXIV, pag. 236.

Identità della formopirina colla metilenbiantipiridina;

di GUIDO PELLIZZARI.

(*Giunta il 16 luglio 1896*).

In un lavoro sopra i prodotti dell' allossane colle basi pirazoliche ([1]), ottenni per successive trasformazioni dell'antipirinallossane un composto $C_{23}H_{24}N_4O_2$, H_2O. Ad esso detti il nome di *metilenbiantipirina* perchè corrisponde alla seguente costituzione :

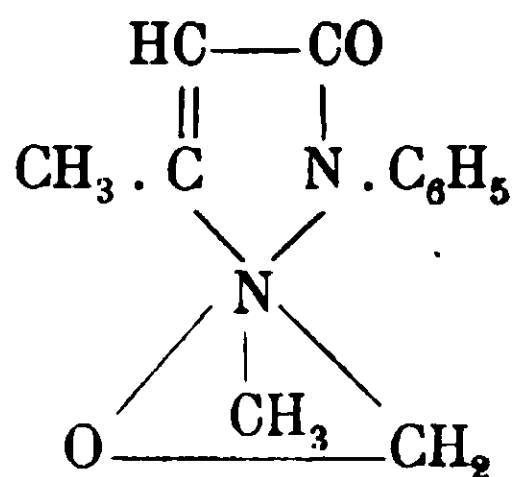
$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 . N & & & & N . C_6H_5 \\ CH_3 . N\diagup\diagdown CO & & & & CO\diagup\diagdown N . CH_3 \\ CH_3 . C = & C - & CH_2 & - C & = C . CH_3 \end{array}$$

che non solo resulta dal complesso di quelle reazioni colle quali dal composto primitivo si arriva fino a questo, ma è confermata poi dalla preparazione diretta della sostanza da me ottenuta coll'antipirina e la formaldeide. Il comportamento dell'aldeide formica in questa reazione è in perfetto accordo a quanto trovò Knorr per la benzaldeide e alla stessa guisa agiscono altre aldeidi come ha recentemente riscontrato Schuftan ([2]).

La reazione avviene cioè fra due molecole di antipirina e una di aldeide con eliminazione di acqua. Anzi lo stesso signor Schuftan, non conoscendo il mio lavoro che all'ultimo momento, come dichiara in una nota, ha ripetuta la reazione della formaldeide e, come era facile prevedere, ottenne la metilenbiantipirina. Nel fascicolo 8° del Bull. de la Soc. chim. de Paris è comparso un lavoro del signor E. Marcourt che ha per titolo: *Studio chimico di un nuovo composto di antipirina e di aldeide formica (formopirina),* e che ha fermata la mia attenzione per la differenza dei resultati da lui ottenuti in confronto coi miei, che, come dissi, hanno avuto anche la conferma di un altro esperimentatore. Le due sostanze in presenza di acido cloridrico come le feci agire io, oppure in tubo chiuso a 120°, come fece Schuftan, danno la metilenbiantipirina

$$2C_{11}H_{12}N_2O + CH_2O = H_2O + C_{23}H_{24}N_4O_2.$$

([1]) Gazz. chim. ital 1889, pag. 418.

([2]) Berichte 1895, pag. 1188.

Secondo il signor Marcourt le due sostanze potrebbero, coo semplice addizione, unirsi molecola a molecola per formare la cosidetta *formopirina* a cui l'autore assegnerebbe la seguente costituzione :

Seguendo esattamente le indicazioni dell'autore ho ripetuto così l'esperienza : ad una soluzione di gr. 4 di antipirina in 12 gr. di acqua aggiunsi gr. 1,78 di soluzione al 40 per $^0/_0$ di formaldeide e lasciai la mescolanza in riposo. Dopo il quinto giorno cominciò a separarsi il prodotto cristallino, che raccolsi soltanto all' ottavo giorno. Era una crosta di cristalli bianchi grossetti che fondevano decomponendosi a 155^0 e che nel vuoto o a 100^0 sfiorivano ed allora fondevano a 179^0. Cristallizzai il prodotto dall'alcool a 90^0, come dice l'autore ed ebbi questa cosidetta formopirina in bei cristalli che fondono ancora allo stesso modo e cioè a 155–160^0 quando è idrata e a 179^0 quando è anidra e che mentre corrisponde per i caratteri fisici-chimici a quanto dice il signor Marcourt, fu da me riconosciuta per *metilenbiantipirina* $C_{23}H_{24}N_4O_2$, H_2O.

Ecco i resultati analitici :

Gr. 0,260 di sostanza seccata all'aria dettero gr. 0,648 di anidride carbonica e gr. 0,153 di acqua.

Gr. 0,251 di sostanza seccata all' aria dettero 29,8 cc. di azoto a 22^0 e 760 mm., corrispondenti a gr. 0,0344.

Gr. 0,6995 di sostanza perderono a 120–125^0 fino a peso costante gr. 0,0323 di acqua.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{24}N_4O_2$, H_2O	calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_2$
C =	67,99	67,98	66,05
H =	6,53	6,40	6,42
N =	13,73	13,79	12,84
H_2O =	4,61	4,43	—

Per la sostanza disseccata a 120-125° fino a peso costante si ebbero i seguenti resultati analitici :

Gr. 0,239 di sostanza anidra fornirono 29,4 cc. di azoto a 21°,5 e 760 mm., corrispondenti a gr. 0,03394.

Gr. 0,250 di sostanza anidra dettero gr. 0,6531 di anidride carbonica e gr. 0,1388 di acqua.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{24}N_4O_2$
C=	71,24	71,13
H=	6,16	6,19
N=	14,20	14,43

Che la perdita di peso nella stufa sia soltanto dovuta all'acqua di cristallizzazione e non all'aldeide formica come pare che voglia supporre il signor Marcourt, oltre che dall'analisi basta a provarlo una semplice cristallizzazione in alcool acquoso: riprende l'acqua e fonde fra 155-160°, mentre cristallizzata dall'alcool assoluto o dalla benzina si riottiene anidra e fusibile a 179° (¹). Con ciò è dimostrato che il composto formato è metilenbiantipirina e non dubito affatto che anche la sostanza analizzata del signor Marcourt fosse la stessa, benchè i resultati da lui ottenuti corrispondano più alla sua formula che alla mia. Forse si trattava di un prodotto impuro e perciò l'autore trovò per punto di fusione 142°: ma i caratteri descritti corrispondono tutti a quelli della metilenbiantipirina. Il peso molecolare determinato col metodo crioscopico in soluzione acetica se è resultato, all' autore, un numero che si avvicina alla sua formula, mentre è circa la metà di quello calcolato per la metilenbiantipirina, ciò dipende evidentemente da quella molecola di acqua di cristallizzazione !

In quanto ai sali preparati dal signor Macourt sarà inutile dire che si tratta di sali di metilenbiantipirina.

Per i due solfati e per il fosfato le sue stesse analisi concordano perfettamente colla mia formula, mentre, come l'autore stesso

(¹) Nella mia prima comunicazione dissi che la metilenbiantipirina anidra riprende l'acqua all'aria umida, rifacendo l'esperimento in quest'occasione non ho più osservato questo fenomeno.

riconosce, distano assai dall'ipotetica formopirina : ecco i dati che riporto dal lavoro del signor Marconrt :

Solfato neutro :

	trovato per $^0/_0$	calcolato per $(C_{12}H_{14}N_2O_2)_2SO_4H_2$	calcolato per $C_{33}H_{24}N.O_2$, SO_4H_2
SO_4H_2=	20,00	18,34	20.17

Solfato acido :

	trovato per $^0/_0$	calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_2$, SO_4H_2	calcolato per $C_{23}H_{24}N_4O_2(SO_4H_2)_2$
SO_4H_2=	34,00	31,00	33,56

Fosfato :

	trovato per $^0/_0$	calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O_2PO_4H_3$	calcolato per $C_{23}H_{24}N_4O_2(PO_4H_3)_2$
PO_4H_3=	34,00	31,00	33,56

Per il cloridrato l'autore trova 14,41 per $^0/_0$ di acido cloridrico che corrisponde benissimo alla sua formula e sarebbe in disaccordo con quella del cloridrato di metilenbiantipirina anidro; ma corrisponde abbastanza bene se si calcolano tre molecole di acqua di cristallizzazione che, come ho verificato, esistono veramente nel composto.

Gr. 0,2405 di cloridrato, disseccato all'aria per 12 ore, col metodo di Volhard consumarono 9,23 cc. di soluzione decima di nitrato argentico, corrispondenti a gr. 0,03368 di acido cloridrico.

Gr. 0,2818 di sostanza persero nella stufa a 80^0 e fino a peso costante gr. 0,0288 di acqua.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{24}N_4O_2$, 2HCl , $3H_2O$
HCl=	14,00	14,17
H_2O=	10,22	10,48

Il dottor Angelo Ferro, aiuto presso la cattedra di mineralogia questa Università, ha potuto inoltre dimostrare anche cristallograficamente l'identità fra la formopirina e la metilenbiantipirina.

Ecco il riassunto del suo lavoro che ha avuto la gentilezza di comunicarmi:

" La metilenbiantipirina preparata dall'antipirinallossane fu stu-
" diata cristallograficamente dal dottor Bartalini ([1]) di Firenze che
" ne determinò il sistema, le costanti cristallografiche e qualche
" proprietà fisica. Lo studio della formopirina preparata dal signor
" Marcout fu fatto dal Prof. Goguel della facoltà di Scienze di
" Bordeanx ([2]). Già dalle costanti cristallografiche a cui giunsero
" da un lato Bartalini e dall' altro Goguel, e meglio ancora dai
" valori angolari trovati da questi cristallografi, dall'abito dei cri-
" stalli e da diverse loro proprietà fisiche, si poteva affermare l'i-
" dentità cristallina delle due sostanze. Senonchè i resultati pur
" essendo buoni, ma non in modo assoluto concordanti fra loro a
" causa della imperfezione di alcune facce e quindi di valori an-
" golari non troppo attendibili, occorreva rifarne lo studio in ispecie
" sotto un punto di vista comparativo, limitandosi cioè a tenere
" solo conto di quelle facce che risplendono bene e danno imma-
" gini nette, e sopra misure così istituite calcolare le costanti cri-
" stallografiche.

" È con questo concetto che io ho studiato i seguenti tre prodotti
" che mi furono consegnanti dal Prof. Pellizzari.

1° Metilenbiantipirina preparata dall'antipirinallossane.

2° Metilenbiantipirina preparata dalla formaldeide secondo il metodo descritto dal Pellizzari.

3° Formopirina preparata secondo il medoto Marcourt.

" Il resultato a cui giunsi conferma l'identità delle tre sostanze.

" Mi limito qui ad accennare alle costanti cristallografiche cal-
" colate, per ognuno dei tre suddetti prodotti, dai valori angolari
" determinati. Una relazione più estesa del presente lavoro sarà
" pubblicata nella Rivista di Mineralogia del Prof. Panebianco a
" Padova.

1° Prodotto. — Sistema cristallino *monoclino*.

$$a : b : c = 0,83141 : 1 : 0,78877$$

$$\beta = 85^0,50' \, {}^1/_2.$$

([1]) Gazz. chim. ital. 1889, pag. 415.

([2]) Bull. de la Soc. Franc. 1895, pag. 27.

2° Prodotto. — Sistema cristallino *monoclino*

$$a : b : c = 0{,}82880 : 1 : 0{,}78855$$
$$\beta = 85^{0},48'.$$

3° Prodotto. — Sistema cristallino *monoclino*

$$a : b : c = 0{,}82518 : 1 : 0{,}78539$$
$$\beta = 85^{0},34'\ {}^{1}/_{2}.$$

" La differenza fra gli angoli misurati e gli angoli calcolati sulla " media di questi costanti è piccola. Difatti l' errore medio è " $\mu = 0^{0},4',48''$.

" La differenze fra le costanti calcolate dal Bartalini con quelle " calcolate da Goguel ed infine con la media delle costanti da me " calcolate resulta dal seguente quadro :

Bartalini	Goguel	Ferro
$a : b : c$=0,83328:1 :0,8173	$a : b : c$=0,8316: 1 : 0,7865	$a : b : c$=0,82846:1 : 0,78757
$\beta = 87^{0},3'2''$	$\beta = 85^{0},59$	$\beta = 85^{0},44'$

" Il signor Goguel studiò cristallograficamente anche il cloridrato " della cosidetta formopirina ed io, di confronto, sottomisi alle mi- " surazioni goniometriche il cloridrato ottenuto colla metilenbian- " tipirina del Pellizzari. Ora mentre resultò, come era da aspettarsi, " l'identità e del sistema e dei valori angolari, invece per le co- " stanti non si potrebbe venire alla stessa conclusione, ma ciò è " unicamente dovuto ad errori in cui è incorso il signor Goguel, " come dimostrerò nell'apposita nota „.

Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

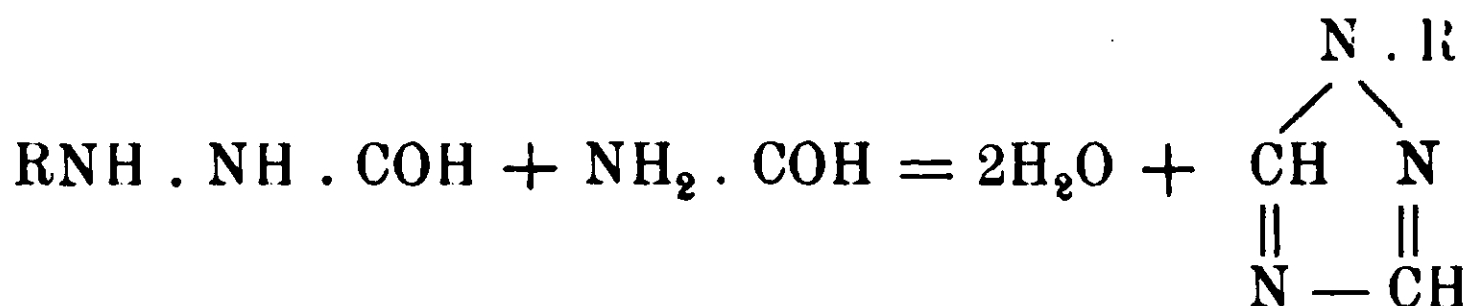
Sintesi del triazolo e dei suoi derivati.

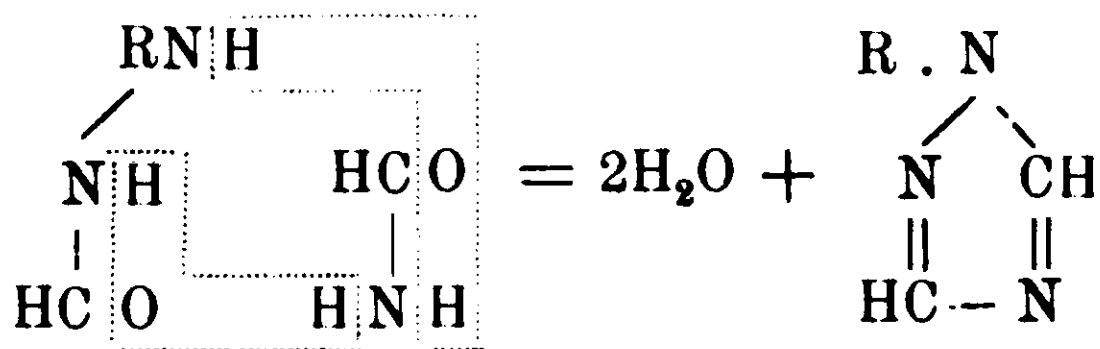
II. Derivati monosostituiti del triazolo;

di G. PELLIZZARI e C. MASSA.

(*Giunta il 16 luglio 1896*).

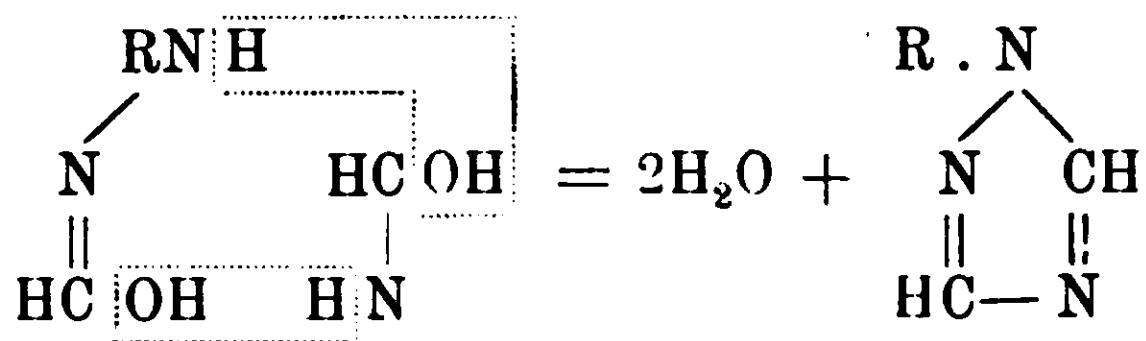
Nella prima parte di questo lavoro uno di noi espose un nuovo metodo di sintesi del triazolo e dell'1-feniltriazolo, che ottenne per l'azione della formamide sulla formilidrazide e sulla formilfenilidrazide (1). Benchè allora non fossero eseguite altre esperienze, si emise il concetto che la reazione potesse generalizzarsi per la sintesi di altri derivati del triazolo, prendendo opportunamente diverse amidi ed idrazidi. In questo laboratorio si stanno facendo delle ricerche in tal senso ed intanto colla presente nota rendiamo conto di alcuni N-derivati ottenuti colla formamide e il derivato formilico di differenti idrazine primarie, rimanendo così fissata la seguente equazione generale che riguarda tali composti :

$$\mathrm{RNH\ .\ NH\ .\ COH + NH_2\ .\ COH = 2H_2O +} \begin{array}{c} \mathrm{N\ .\ R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{CH} \qquad \mathrm{N} \\ \| \qquad\quad \| \\ \mathrm{N - CH} \end{array}$$

Così si ottennero il *para* e l'ortotoliltriazolo, l' α- e il β-naftiltriaziolo. L'andamento della reazione non può interpretarsi che col seguente schema :

$$\begin{array}{lcr} \mathrm{RN \vdots H} & & \\ \diagup & & \\ \mathrm{N \vdots H} & & \mathrm{HC \vdots O} \\ | & & | \\ \mathrm{HC \vdots O} & & \mathrm{H \vdots N \vdots H} \end{array} = \mathrm{2H_2O +} \begin{array}{c} \mathrm{R\ .\ N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CH} \\ \| \qquad\quad \| \\ \mathrm{HC - N} \end{array}$$

oppure volendo ammettere che le due sostanze possano agire nella

(1) G. Pellizzari, " Nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati „ I comunicazione. Gazz. chim. ital. XXIV, I, pag. 222.

forma tautomera ossidrilica, si avrebbe l'altro schema che poi in fondo differisce ben poco dal precedente

$$\begin{array}{lcl} \begin{array}{ccc} & \mathrm{RN \vdots H} & \\ \diagup & & \\ \mathrm{N} & & \mathrm{HC \vdots OH} \\ \| & & | \\ \mathrm{HC \vdots OH} & & \mathrm{H \vdots N} \end{array} & = 2H_2O + & \begin{array}{ccc} & \mathrm{R\,.\,N} & \\ \diagup & & \diagdown \\ \mathrm{N} & & \mathrm{CH} \\ \| & & \| \\ \mathrm{HC} & - & \mathrm{N} \end{array} \end{array}$$

Queste reazioni si compiono con molta facilità, in poco tempo e con buon rendimento: soltanto non essendovi in commercio che il cloridrato delle rammentate idrazine, occorre un lavoro preparatorio per ottenere il derivato formilico che deve servire alla reazione. Tenendo conto però che i derivati acidilici della fenilidrazina furono ottenuti da uno di noi per l'azione delle amidi sulla fenilidrazina secondo la seguente equazione ([1]) :

$$C_6H_5NH\,.\,NH_2 + NH_2\,.\,COR = NH_3 + C_6H_5NH\,.\,NH\,.\,COR$$

si potè modificare il metodo di preparazione dei triazoli facendo agire direttamente il cloridrato dell'idrazina (1 mol.) sulla formamide (2 mol.). Così il procedimento vien ridotto alla massima semplicità e il rendimento è ancora buonissimo.

In questo modo la reazione si compie in due fasi e cioè : dapprima il cloridrato dell'idrazina con una molecola di formamide dà luogo al formilderivato e questo, nella seconda fase, coll'altra molecola di formamide dà, come si è detto, il composto triazolico

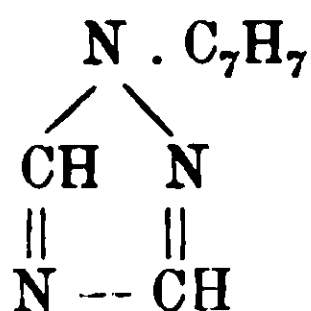
$$\begin{array}{ll} \mathrm{I} & RNH\,.\,NH_2 + NH_2\,.\,COH = NH_3 + RNH\,.\,NH\,.\,COH \\ \mathrm{II} & RNH\,.\,NH\,.\,COH + NH_2\,.\,COH = 2H_2O + C_2N_2H_2R \end{array}$$

La reazione diretta fra il derivato formilico e la formamide, che è bene prendere sempre in un forte eccesso per avere un maggior rendimento, si compie in un palloncino a distillazione frazionata e il prodotto si distilla subito, mentre coll'altro metodo, essendovi presente l'acido cloridrico del sale idrazinico, si forma nella prima fase del cloruro di ammonio che in parte vien poi decomposto dal

([1]) Gazz. chim. ital. 1886, pag. 200.

triazolo, che si genera nella seconda fase, formandosi il cloridrato di questo e sviluppandosi l'ammoniaca. Perciò il prodotto della reazione in questo caso conviene trattarlo con acqua per sciogliere l'eccesso di formamide ed altre impurezze e con potassa per liberare la base.

(1)-*p*-*Toliltriazolo*

```
      N . C7H7
     / \
   CH   N
   ||   ||
   N -- CH
```

Parti eguali di formilparatolilidrazide [1] e di formamide si pongono in un palloncino a distillazione frazionata e si riscaldano a bagno di rena. A leggero calore si forma un liquido giallino omogeneo il quale scaldato con piccola fiamma, entra presto in reazione sviluppando acqua ed ammoniaca. Il termometro immerso nel vapore che distilla si mantiene verso 100^0 per un po' di tempo, quindi si aumenta il riscaldamento fino a distillazione completa. Benchè si osservi subito che una gran porzione distilla a 270–280^0 non è utile raccoglierla separatamente, ma invece tutto il distillato si tratta con acqua e potassa per sciogliere l'eccesso di formamide e per rendere il liquido spiccatamente alcalino. La parte insolubile oleosa costituita per la massima parte dal toliltriazolo, si estrae coll'etere in un imbuto a rubinetto, si separa la soluzione eterea, la si dissecca sul cloruro di calcio fuso, si distilla l'etere a b. m. e il residuo oleoso si rettifica in un palloncino a distillazione frazionata. A 276^0 passa il paratoliltriazolo che si purifica con una seconda distillazione ed è un olio appena colorato in giallino che quasi subito si rapprende in una massa cristallina.

Secondo metodo di preparazione. — Grammi 30 di cloridrato di p–tolilidrazina e gr. 25 di formamide messi in un palloncino furono scaldati a bagno di acido solforico. La miscela costituita dapprima

[1] La formilparatolilidrazide fu noi preparata sciogliendo nell'etere formico la quantità calcolata di tolilidrazina. Lasciando a freddo la soluzione per un giorno, il composto si separa in lamine lucenti fus. a 164^0 e mostra tutte lo proprietà già descritto da Ruhemann che la ottenne in altro modo. Journ. Chem. Soc. voi. 67, pag. 50.

da una massa pastosa semifluida verso 60° si fece consistente e la temperatura salì rapidamente fino a circa 100°, mentre dalla bevuta sviluppavansi copiosi vapori ammoniacali. Verso 110° la poltiglia ridiventò fluida, ma framezzo si vedeva una sostanza solida cristallina: verosimilmente si compieva la prima fase della reazione con separazione di cloruro ammonico. Crescendo la temperatura, la massa divenne spumeggiante e crebbe lo sviluppo d'ammoniaca: tale stato continuò fino a 200° la quale temperatura fu mantenuta per quattro ore. Il prodotto raffreddato fu trattato con soluzione potassica; indi fu estratto ripetutamente coll'etere in un imbuto a separazione. La soluzione eterea disseccata con qualche pezzetto di cloruro di calcio, fu poi evaporata a b. m. e rimase il paratoliltriazolo greggio, ma con poche impurezze che pesava 26 grammi e rappresentava cioè un rendimento corrispondente all' 86 per $^0/_0$ del teorico. Fu purificato distillandolo un paio di volte e prendendo la porzione bollente a 276°.

Gr. 0,288 di sostanza dettero gr. 0,714 di anidride carbonica e gr. 0,1596 di acqua.

Gr. 0,120 di sostanza diedero 27 cc. di azoto a 11° e 744 mm., corrispondenti a gr. 0,0319.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
C=	67,92	67.60
H=	5,66	6,14
N=	26,41	26,58

Il paratoliltriazolo distilla come un liquido incoloro di un odore che rammenta quello dei composti piridici. Per raffreddamento solidifica in una massa cristallizzata bianca che lentamente all'aria si colora in rosso-bruno. Fonde a 67° e bolle a 265°; distilla col vapor d' acqua ; è molto solubile nell' etere, nell' alcool, nella benzina, nel cloroformio, discretamente nell'acetone, poco nel solfuro di carbonio e nella ligroina e quasi insolubile nell' acqua. Col cloruro mercurico e col nitrato di argento forma dei composti bianchi caseosi, insolubili. Si scioglie negli acidi da cui si separa cogli alcali.

Cloroplatinato di p-toliltriazolo $(C_9H_9N_3HCl)_2 . PtCl_4$.

Si ottiene sciogliendo la base in acido cloridrico concentrato e quindi aggiungendo il cloruro di platino. Si separa in bei cristalli aghiformi aranciati poco solubili a freddo nell' acido cloridrico di media concentrazione, molto più a caldo. Cristallizzato dall' acido cloridrico più o meno concentrato oppure in presenza di cloruro platinicó non coutiene mai acqua di cristallizzazione. In questo differisce dai cloroplatinati dei composti triazolici descritti dal dottor Andreocci; subisce però come quelli le stesse modificazioni quando venga scaldato o bollito coll'acqua; ossia dà la reazione di Anderson-Balbiano, perdendo due o quattro molecole di acido cloridrico come fanno i cloroplatinati dei pirrazoli.

Gr. 0,2092 di sostanza dettero gr. 0,2288 di anidride carbonica e gr. 0,0631 di acqua.

Gr. 0,2492 di sostanza fornirono 24 ce. di azoto a 7° a 741 mm., corrispondenti a gr. 0,02863.

Gr. 0,5652 di sostanza dettero gr. 0,0444 di platino.

E in parti centesimali :

	trovato	calcolato
C=	29,82	29,71
H=	3,34	2,75
N=	11,49	11,54
Pt=	26,87	26,84

Tetracloroplatoparatoltriazolo $(C_9H_9N_3)PtCl_4$.

Il cloroplatinato normale si decompone nell'acqua bollente; elimina due molecole di acido cloridrico e si trasforma in una polvere insolubile giallo-chiara voluminosa che, adottando la nomenclatura del Prof. Balbiano, chiameremo tetracloroplatoparatoliltriazolo. Separato questo per filtrazione rimane un liquido scolorato di reazione acida che dà col nitrato di argento un abbondante precipitato di cloruro di argento.

Gr. 0,2089 di sostanza seccata a 100°, lasciarono dopo calcinazione un residuo di gr. 0,0621 di platino.

	trovato %	calcolato per $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$
Pt=	29,72	29,69

Allo atesso composto si arriva col riscaldamento del cloroplatinato normale fra 150 e 175°, ottenendosi la solita polvere giallo chiara insolubile ed una perdita di peso corrispondente a due molecole di acido cloridrico. Aumentando la temperatura da 175 a 200° perde ancora altre due molecole di acido cloridrico, converdosi probabilmente nel dicloroplatoparatoliltriazolo $(C_9H_7N_3)_2PtCl_4$ che non potemmo purificare ed analizzare a causa della sua insolubilità. Però non è molto facile trovare la temperatura alla quale, avvenuta la completa eliminazione delle prime due molecole di acido cloridrico, vi sia un arresto netto, senza che s' inizi la eliminazione delle altre due; inoltre la temperatura alla quale il cloroplatinato abbandona completamente queste ultime due molecole di acido cloridrico è molto vicina a quella di un' ulteriore decomposizione e ciò è reso manifesto da un principio di fusione e da un leggero imbrunimento della sostanza. Perciò i dati che si riferiscono alle quattro molecole di acido cloridrico superano di non poco i valori calcolati.

Nello stesso modo si comportarono i cloroplatinati degli altri triazoli e così pure trovò il dottor Andreocci per i cloroplatinati di fenil e fenilmetiltriazolo [1].

I. gr. 0,580 di cloroplatinato normale riscaldati a 150–200° persero gr. 0,060 di acido cloridrico.

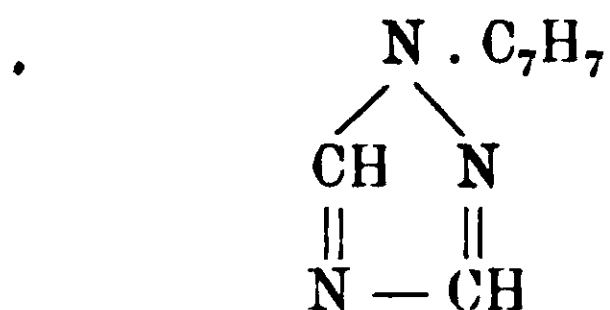
II. riscaldati a 175–200° subirono un'ulteriore perdita di gr. 0,071.

III. gr. 0,4488 di cloroplatinato normale persero a 200° gr. 0,0948 di acido cloridrico.

E in parti centesimali :

	trovato				calcolato per $(C_9H_9N_3)_2PtCl_6$
	I.	II.	I.–II.	III.	
2HCl	10,34	—	—	—	10,04
2HCl	—	12,24	—	—	10,04
4HCl	—	—	22,58	21,12	20,08

[1] Ricerche eseguite nell'Istituto chimico di Roma nell'anno 1891-1892, pag. 484.

(1)-*o-Toliltriazolo*

Fu ottenuto con i due metodi analoghi a quelli descritti per il suo isomero e cioè distillando una miscela di formilortotolilidrazide e formamide, oppure per azione del cloridrato di o-tolilidrazina (1 mol.) sulla formamide (2 mol.). La formilortololilidrazina che ci servì alla reazione fu da noi ottenuta sciogliendo nell'etere formico la quantità equimolecolare di tolilidrazina e lasciando la soluzione in riposo per un giorno si separò in belle lamine bianche fus. a 120^0 come già l'aveva descritta Ruhemann ottenendola per altra via (l. c.).

Pesi eguali di formiltolilidrazide e formamide poste in un matraccio a distillazione frazionata furono scaldati con un bagno di rena. Ben presto si ebbe un liquido omogeneo che entrò in reazione sviluppando vapor d' acqua accompagnato da ammomiaca e da qualche goccia di sostanza oleosa giallastra trasportata dai vapori stessi. Il termometro immerso nel vapore che distillava segnava circa 100^0 e si lasciò compiere la reazione mantenendo al disotto del bagno una piccola fiamma per circa un' ora. Aumentando la temperatura distillò verso 200^0 l' eccesso di formamide accompagnato da qualche impurezza ed infine a $265-270^0$ passò il toliltriazolo che quasi subito solidificò.

Come già si fece per il suo isomero si può trattare tutto il prodotto distillato con acqua e potassa ed estrarre coll' etere il triazolo che poi si purifica rettificandolo un paio di volte e prendendo la porzione che bolle a 270^0.

Secondo modo di preparazione. — Grammi 30 di cloridrato di ortotolilidrazina e gr. 25 di formamide vennero messi in una bevuta e scaldati a bagno di acido solforico. Verso $70-80^0$ la miscela si fece fluida e seguitando il riscaldamento cominciò a svilupparsi abbondante quantità di ammoniaca e la miscela fatta rossastra si coprì di spuma che crebbe fino a 200^0 e a questa temperatura si mantenne per quattro ore. Il prodotto, dopo raffreddamento fu trattato con acqua e potassa e così si separò un olio che con un im-

buto a rubinetto venne estratto per mezzo dell'etere. La soluzione eterea fu disseccata sul cloruro di calcio e quindi evaporando il solvente rimase l'o-toliltriazolo greggio il quale pesava grammi 23, rappresentando un rendimento del 77 per $^0/_0$ del teorico. Per averlo puro fu rettificato due volte in un palloncino a distillazione frazionata, raccogliendo la porzione bollente a 270°. L'olio distillato di un colore paglierino dopo poco si rapprese in una massa bianca cristallizzata.

L'ortotoliltriazolo per le sue proprietà fisiche e chimiche differisce ben poco dal suo isomero. È bianco lucente, untuoso al tatto, di un odore assai forte quando distilla; esposto alla luce si colora lievemente in bruno. Fonde a 45°; bolle a 270° e distilla col vapor d'acqua.

Gr. 0.2901 di sostanza dettero gr. 0,7254 di anidride carbonica e gr. 0,1536 di acqua.

Gr. 0,233 di sostanza dettero 50 cc. di azoto a 6° e 757 mm., corrispondenti a gr. 0,0612.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato per $C_9H_9N_3$
C=	68,18	67,92
H=	5,86	5,66
N=	26,27	26,41

Si scioglie benissimo e molto nell'alcool, nell'etere, nella benzina, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nell'acetone, pochissimo nella ligroina e discretamente nell'acqua. La soluzione acquosa col cloruro mercurico dà un precipitato bianco voluminoso, insolubile in eccesso di reattivo, col nitrato di argento dà pure un precipitato bianco fioccoso che però si scioglie nell'eccesso del reattivo. L'ortotoliltriazolo si scioglie negli acidi formando i relativi sali e colla potassa si libera nuovamente.

Cloroplatinato di o-toliltriazolo $(C_9H_9N_3HCl)_2PtCl_4$.

Fu ottenuto sciogliendo la base nell'acido cloridrico ed aggiungendo alla soluzione il cloruro-platinico: precipita in polvere cristallina gialla che fu raccolta sul filtro e lavata con acido cloridrico

diluito. Cristallizzato dall'acido cloridrico, in cui a caldo è discretamente solubile, si ha in cristalli aciculari assai lunghi aranciati che non contengono acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,3296 di cloroplatinato dettero 32,1 cc. di azoto a 6° e 745 mm., corrrispondenti a gr. 0,03837.

Gr. 0,6069 di cloroplatinato fornirono per calcinazione gr. 0,1622 di platino.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	11,64	11,54
Pt=	26,72	26,84

Tetracloroplatotoliltriazolo $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$.

Il cloroplatinato normale trattato coll' acqua bollente si decompone, eliminando due molecole di acido cloridrico e formando un precipitato voluminoso di color giallo chiaro, insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico che è il tetracloroplatotoliltriazolo. La reazione avviene abbastanza rapidamente adoperando molta acqua, ma per essere sicuri che tutto il cloroplatinato normale sia trasformato è bene protrarre l'ebullizione per alcune ore.

Gr. 0,3665 di sostanza fornirono colla calcinazione gr. 0,1092 di platino.

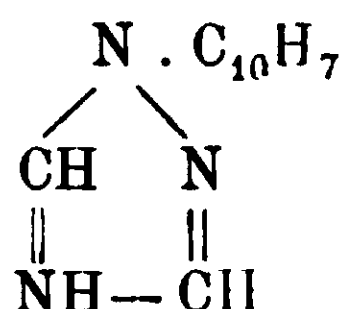
	trovato per $^0/_0$	calcolato per $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$
Pt=	29,79	29,69

Lo stesso composto si ottiene per l' azione del calore sopra il cloroplatinato normale. Infatti scaldandone una certa quantità fra 150-180°, dopo diverse ore si ebbe una perdita di acido cloridrico corrispondente a due molecole, mentre la sostanza prese il colore giallo chiaro.

Gr. 0,6069 di cloroplatinato scaldati per quattro ore a 150-180° persero gr. 0,0571 di acido cloridrico.

	trovato per $^0/_0$	calcolato per $(C_9H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
2HCl=	9,41	10,04

Però seguitando per molte ore il riscaldamento a 180° l' eliminazione di acido cloridrico continua lentamente. A 200° e dopo 10 ore di riscaldamento la perdita in peso era maggiore di quella calcolata per 4 molecole di acido cloridrico a causa di una incipiente e più profonda decomposizione.

α-Naftiltriazolo

Essendo ormai dimostrato, per le esperienze precedenti, cbe per la formazione degli N-alchiltriazoli si può fare agire direttamente il cloridrato dell'idrazina sostituita sulla formamide, ci siamo serviti soltanto di questo secondo metodo assai più comodo per preparare i derivati naftilici. Grammi 30 di cloridrato di α-naftilidrazina del commercio e gr. 25 di formamide, e cioè sempre un forte eccesso di quest'ultima, vennero scaldati a bagno di acido solforico. A blando calore la poltiglia diventa fluida; sotto i 100° si avverte già un principio di reazione: abbondanti fumi ammoniacali e anche di odore di naftilamina si sviluppano dalla massa fusa, mentre un leggero sublimato bianco si forma sulle pareti della bevuta. Un precipitato bianco polverulento in seno alla massa fusa ci dimostra l' avvenuta prima fase della reazione con formazio e di cloruro ammonico e di formil-α-naftilidrazide non ancora stata descritta. Aumentando la temperatura fino a 200° avviene la formazione del triazolo e questo precipitato diminuisce e scompare talvolta completamente, forse perchè l'ammoniaca è spostata e si forma il cloridrato della nuova base. La temperatura fu mantenuta per un'ora a 200° e il prodotto raffreddato si trattò con soluzione di potassa e si scaldò perchè il naftiltriazolo si separasse dal liquido acquoso. Si ebbe così una materia nera semifluida che solidificò alla temperatura ordinaria e che è il naftiltriazolo impuro.

Il metodo migliore di purificazione consiste nel cristallizzarlo dall' acqua bollente, aggiungendo un po' di carbone animale per decolorarlo. Essendo pochissimo solubile nell' acqua anche calda, occorre prenderne molta, filtrare a caldo e ripetere l'estrazione sulla

parte rimasta indisciolta colle acque madri della prima cristallizzazione. Si ottiene così in cristalli aghiformi bianchi, lunghi due o tre centimetri, di splendore madreperlaceo, fusibili a 99°.

Gr. 0,295 di sostanza dettero gr. 0,8015 di anidride carbonica e gr. 0,1253 di acqua.

Gr. 0,2505 di sostanza dettero 43,6 cc. di azoto a 7° e 757 mm., corrisprndenti a gr. 0,053136.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C=	74,10	73,85
H=	4,72	4,61
N=	21,22	21,54

L'α-naftiltriazolo non ha odore, non si colora all'aria e alla luce. è solubilissimo nell'alcool, nel cloroformio, assai bene si scioglie nell'acetone e nella benzina, poco nell'etere e pochissimo nell'acqua, nella ligroina e nel solfuro di carbonio. La soluzione acquosa trattrata col cloruro mercurico dà un precipitato bianco poco solubile nell'acqua calda, il nitrato di argento produce anch' esso un precipitato bianco discretamente solubile a caldo. L'α-naftiltriazolo si scioglie facilmente negli acidi minerali anche diluiti e riprecipita colla potassa.

Cloroplatinato di α-naftiltriazolo $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$.

Si scioglie il naftiltriazolo nell'acido cloridrico di media concentrazione e si aggiunge il cloruro di platino fino a che si forma il precipitato di cloroplatinato che è una polvere aranciata cristallina che si raccoglie sul filtro, si lava con acido cloridrico e si ricristallizza dall'acido cloridrico bollente di media concentrazione in cui è pochissimo solubile, ottenendolo così in piccoli cristalli giallo aranciati. Non contiene acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,269 di cloroplatinato dettero 23,8 cc. di azoto a 15° e 759 mm., corrispondenti a gr. 0,02816.

Gr. 0,5239 di cloroplatinato dettero per calcinazione gr. 0,1276 di platino.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
N=	10,24	10,52
Pt=	24,35	24,37

Tetracloroplato-α-naftiltriazolo $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$.

Si ottiene mettendo il cloroplatinato normale in sospensione nell'acqua e facendola bollire per 5-6 ore. Si eliminano due molecole di acido cloridrico e si forma una sostanza giallo-chiara, voluminosa, insolubile che è il tetracloroplatonaftiltriazolo.

Gr. 0,3787 di sostanza disseccata a 100° dettero per calcinazione gr. 0,1017 di platino.

	trovato per %	calcolato per $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$
Pt=	26,85	26,82

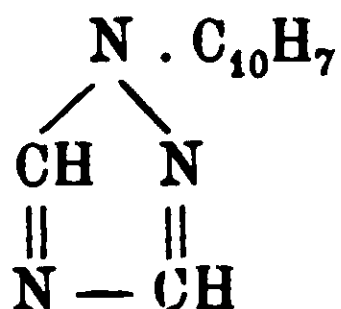
Il cloroplatinato normale di α-naftiltriazolo scaldato per 8-10 ore a 160° subisce la stessa trasformazione che avviene coll'acqua bollente; perde cioè due molecole di acido cloridrico e si trasforma in una polvere gialla identica all'altra.

Gr. 0,5239 di cloroplatinato scaldati a 160° perderono gr. 0,0517 di acido cloridrico.

	trovato per %	calcolato per $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
2HCl=	9,12	9,84

Aumentando la temperatura fino a 180° seguita l'eliminazione di acido cloridrico e probabilmente si forma il dicloroplatonaftiltriazolo; nello stesso tempo si ha un leggero rigonfiamento ed annerimento della sostanza e quindi il valore trovato differisce alquanto da quello calcolato per il composto. Non fu possibile per la sua insolubilità di purificarlo ed analizzarlo.

β-*Naftiltriazolo*

```
      N . C10H7
     / \
   CH   N
   ||   ||
   N — CH
```

Furono riscaldati in una bevuta a bagno di acido solforico gr. 30

di cloridrato di β-naftilidrazina e gr. 25 di formamide. Nulla di notevole accadde fino a 120-130°; a questa temperatura si ottenne un liquido omogeneo di colore oscuro che non tardò a coprirsi di un denso strato di schiuma rossastra sviluppando molta ammoniaca con odore anche di naftilamina; contemporaneamente si forma sul collo della bevuta un sublimato cristallino lievemente colorato in roseo. Gradatamente fu aumentata la temperatura fino a 200° mantenendola poi così per circa un'ora. Il prodotto raffreddato, rappresentato da una sostanza pastosa nerastra, insolubile nell'acqua bollente, fu sciolto invece a caldo nell'acido cloridrico diluito e filtrando si ebbe, per raffreddamento della soluzione, una sostanza cristallizzata, che non è il cloridrato, ma bensì il β-naftiltriazolo libero. Fu purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool molto acquoso e così riuscimmo ad averlo in bei cristalli bianchi, setacei, fusibili a 111°.

Gr. 0,3185 di sostanza dettero gr. 0,8647 di anidride carbonica e gr. 0,1325 di acqua.

Gr. 0,1732 di sostanza dettero 31,2 cc. di azoto a 8° e 755 mm., corrispondenti a gr. 0,03763.

E in parti centesimali:

	trovato	calcolato
C=	74,04	73,85
H=	4,62	4,61
N=	21,73	21,54

Il β-naftiltriazolo è quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nella ligroina; si scioglie benissimo nell'alcool, nell'etere, nel cloroformio, nell'acetone e nella benzina. A differenza dei precedenti derivati triazolici, manifesta proprietà basiche molto deboli: infatti si scioglie bene nell'acido cloridrico caldo, ma per raffreddamento cristallizza la base libera, mentre gli altri composti rimangono disciolti allo stato di cloridrato. È probabile che nell'acido concentrato formi anch'esso un cloridrato, giacchè aggiungendo alla soluzione cloridrica il cloruro platinico si ottiene il cloroplatinato.

Cloroplatinato di β-naftiltriazolo $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$.

Si ottiene come fu detto e cioè sciogliendo in poco e caldo acido

cloridrico concentrato il β-naftiltriazolo ed aggiungendo del cloruro platinico finchè si forma il precipitato giallo. Adoperando soluzione acquosa e specialmente allungata di cloruro di platino precipita anche un po' di base libera. Il cloroplatinato fu raccolto e lavato con acido cloridrico e quindi disseccato nel vuoto sulla calce. È in cristalletti aghiformi, aranciati, privi di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,199 di sostanza dettero 17,6 cc. di azoto a 14° e 748 mm., corrispondenti a gr. 0,02056.

Gr. 0,1068 di sostanza dettero per calcinazione gr. 0,026 di platino.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato
N=	10,33	10,52
Pt=	24,34	24,37

Tetracloroplato-β-naftiltriazolo $(C_{12}H_9N_3)_2PtCl_4$.

Facendo bollire nell'acqua il cloroplatinato normale si ha al solito l'eliminazione di due molecole di acido cloridrico e si ottiene il composto nuovo come polvere gialla insolubile.

Gr. 0,2193 di tetracloroplatonaftiltriazolo dettero per calcinazione gr. 0,0585 di platino.

	trovato per %	calcolato
Pt=	26,67	26,82

Allo stesso composto si arriva eliminando le due molecole di acido cloridrico col riscaldamento prolungato a 160-175°. Il cloroplatinato normale si trasforma così in una polvere gialla, insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico.

Gr. 0,1068 di cloroplatinato essiccato a 100° persero, riscaldati per 25 ore a 160-175°, gr. 0,010 di acido cloridrico.

	trovato per %	calcolato per $(C_{12}H_9N_3HCl)_2PtCl_4$
2HCl=	9,21	9,12

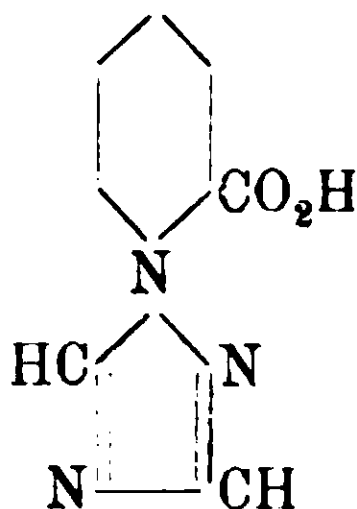
Aumentando la temperatura fino a 180-200° si eliminano altre due molecole di acido cloridrico, ma nello stesso tempo si ha un

po' di annerimento della sostanza e perciò la perdita di peso trovata supera un poco quella calcolata per le quattro molacole di acido cloridrico.

Acidi triazolobenzoici.

Avendo a nostra disposizione una certa quantità dei due toliltriazoli non era privo di un certo interesse il tentare l'ossidazione del gruppo metile per ottenere due derivati dell'acido benzoico che avessero come gruppo sostituente il nucleo triazolico legato mediante l'azoto.

Acido o-triazolbenzoico

CO_2H
N
HC N
N CH

Gr. 9 di o-toliltriazolo sospesi in 150 di acqua addizionati di gr. 9 di idrato potassico vennero scaldati in una bevuta a b. m. alla temperatura di circa 100°. Al liquido si aggiunse a piccoli porzioni ed agitando fortemente 300 cc. di una soluzione di permanganato potassico al 5 per $^0/_0$, avendo cura che il liquido stesso si decolorasse completamente prima di ripetere l' addizione di nuovo permanganato : l'operazione fu completa in capo a 36 ore circa. Separato per filtrazione l' ossido di manganese, si trattò il liquido con acido solforico e si ottenne un precipitato abbondante di acido o-triazolbenzoico che fu raccolto e cristallizzato dall'alcool bollente. Nel liquido rimane una certa quantità di toliltriazolo sfuggito alla reazione il quale, dopo neutralizzazione con potassa, può essere estratto coll'etere oppure sottoposto ad una nuova ossidazione.

L'acido o-triazolbenzoico, purificato con ripetuta cristallizzazione dall'alcool, è una sostanza bianca, leggera in minutissimi cristalli, fusibili a 264°. È quasi insolubile nell'acqua, poco solubile nell'etere e discretamente nell'alcool specialmente a caldo.

Gr. 0,2197 di sostanza diedero 41,6 cc. di azoto a 17°,5 e 757 mm., corrispondenti a gr. 0,04867.

	trovato per %	calcolato per $C_9H_7N_3O_2$
N=	22,12	22,22

L'acido o-triazolbenzoico si scioglie benissimo negli alcali e negli acidi concentrati e mentre coi primi forma dei sali stabili, coi secondi seppure viene salificato si dissocia poi nei liquidi molto acquosi. Il sale ammonico dà col nitrato di argento e col cloruro mercurico un abbondante precipitato bianco fioccoso; col cloruro di rame forma un sale azzurro chiaro solubile in eccesso di reattivo.

Sale baritico $(C_9H_6N_3O_2)_2Ba$. — Si ottiene sciogliendo l'acido nell'idrato di bario, eliminandone l'eccesso coll'anidride carbonica e quindi svaporando la soluzione a secchezza. É un sale bianco molto solubile nell'acqua.

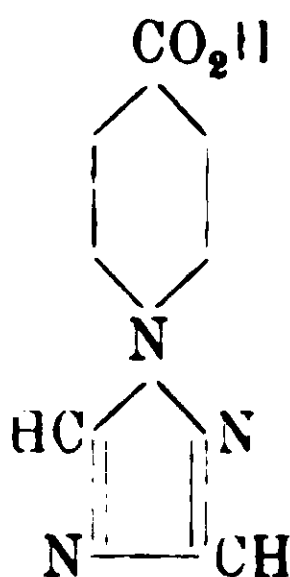
Gr. 0,4416 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,1997 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,1187 di bario.

	trovato per %	calcolato
Ba=	26,87	26,70

Sale di rame $(C_9H_6N_3O_2)_2Cu$. — Fu ottenuto sciogliendo l'acido in ammoniaca fino a saturazione e quindi aggiungendo cloruro ramico a goccia a goccia fintantochè si forma nuovo precipitato. È una polvere di un bel colore celeste insolubile nell'acqua.

Gr. 0,2708 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,0468 di ossido di rame.

	trovato per %	calcolato
Cu=	13,77	14,35

Acido p-triazolbenzoico

Gr. 6 di p-toliltriazolo furono messi in una bevuta con 100 gr.

di soluzione potassica al 6 per $^0/_0$, scaldati a b. m. a circa 100^0 e trattati a poco a poco con una soluzione di 12 gr. di permanganato in 200 di acqua. A operazione terminata si filtrò, e il liquido acidulato ci dette l'acido p-triazolbenzoico sotto forma di un precipitato granuloso gialliccio che fu poi cristallizzato da molto alcool bollente. Il p-toliltriazolo che non ha preso parte alla reazione per la sua insolubilità nell'acqua si ritrova insieme all'ossido di manganese da cui può venire estratto coll' etere o coll' alcool oppure, così come è, può essere sospeso nell'acqua alcalina e sottoposto ad una nuova ossidazione con altri 6 gr. di permanganato.

L'acido p-triazolbenzoico è quasi insolubile nell'acqua, è pochissimo solubile nell' alcool da cui si ottiene in piccolissimi cristalli che a 270^0 non fondono ancora.

Gr. 0,2662 di sostanza dettero 50,6 cc. di azoto a 13^0,8 e 746 mm., corrispondenti a gr. 0,05908 di azoto.

	trovato per $^0/_0$	calcolato
N=	22,19	22,22

Sale di bario $(C_9H_6N_3O_2)_2.Ba$—Si ottenne saturando l'acido a caldo coll'idrato baritico e, filtrando la soluzione un po' torbida, si ebbe per raffreddamento un abbondante precipitato bianco che venne raccolto e lavato. Questo sale è pochissimo solubile nell' acqua fredda.

Gr. 0,6222 di sostanza a 100^0 dettero gr. 0,2818 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1657 di bario.

	trovato per $^0/_0$	calcolato
Ba=	26,63	26,70

Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla difeniltetrazolina;

di GUIDO PELLIZZARI.

(*Giunta il 16 luglio 1896*).

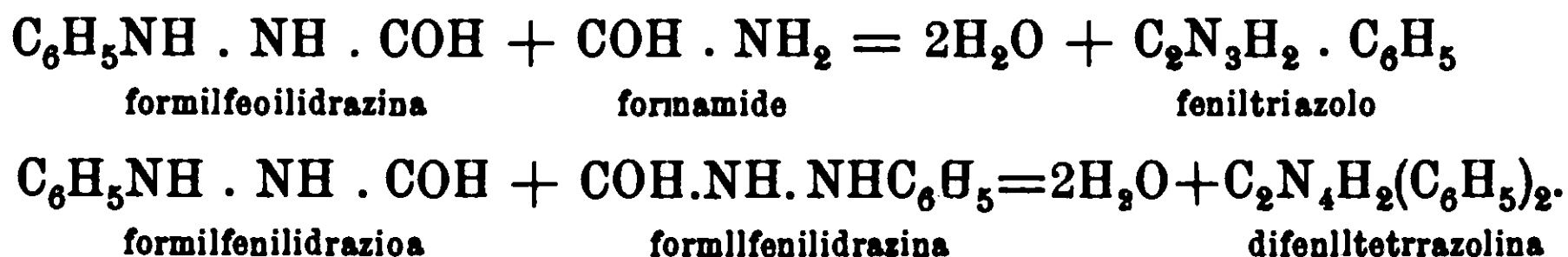
In una mia precedente comunicazione sopra una nuova sintesi del triazolo e dei suoi derivati ([1]), mentre dicevo che il metodo, allora applicato a due soli casi speciali, dava speranza di ottenere tutte le diverse specie di derivati alchilici del triazolo, aggiungevo che con una reazione analoga si sarebbero potuti ottenere dei composti tetrazinici. Infatti se per azione di un' idrazide sopra un' amide si ha, per eliminazione di acqua, la chiusura del nucloo triazolico, è chiaro che prendendo, invece dell'amido, un'altra molecola di idrazide si potrà ottenere, colla stessa eliminazione di due molecole di acqua, la formazione di una catena esagonale a due atomi di carbonio e quattro di azoto. Le due molecole di idrazide che reagiscono, potendo essere eguali, in pratica la reazione si riduce al semplice riscaldamento di una certa quantità di una monacidilidrazide ed è così che colla formilfenilidrazina ho ottenuto la *n-difeniltetrazolina.*

Ecco l' equazione esprimente questa formazione di confronto a quella che conduce al feniltriazolo

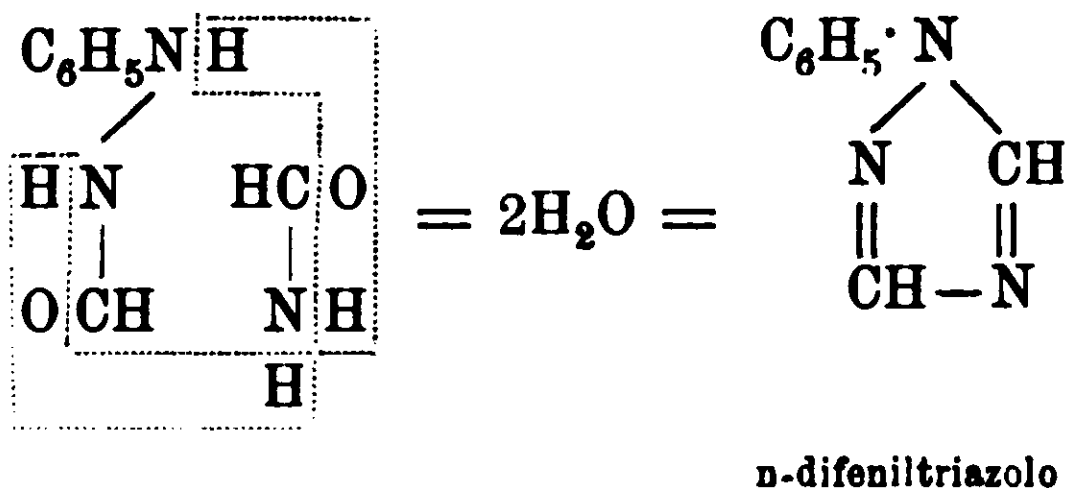
$$C_6H_5NH \, . \, NH \, . \, COH + COH \, . \, NH_2 = 2H_2O + C_2N_3H_2 \, . \, C_6H_5$$

formilfeoilidrazina — formamide — feniltriazolo

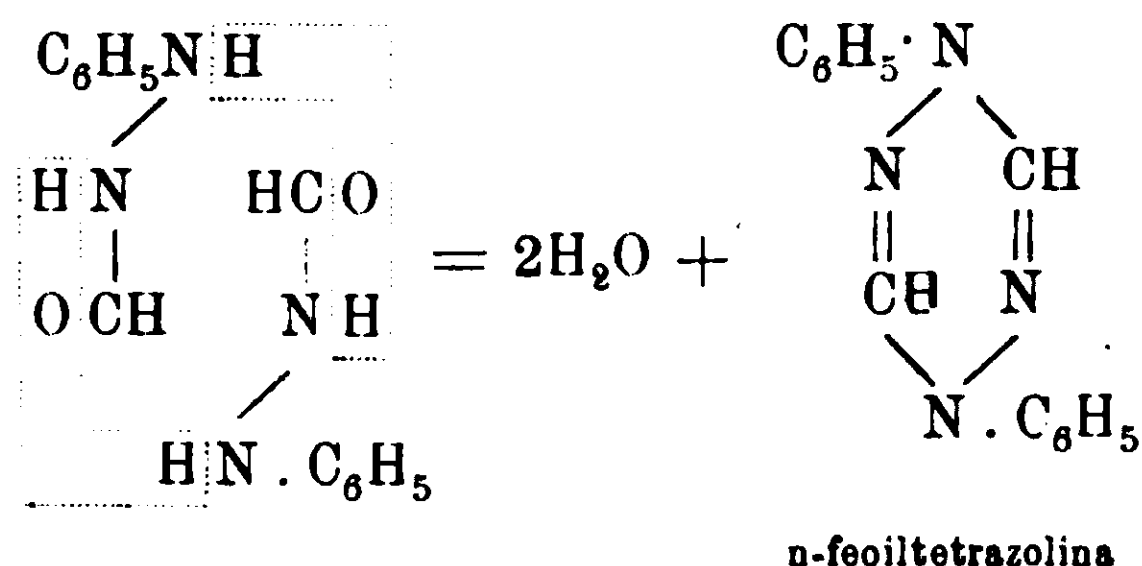
$$C_6H_5NH \, . \, NH \, . \, COH + COH.NH.NHC_6H_5 = 2H_2O + C_2N_4H_2(C_6H_5)_2.$$

formilfenilidrazioa — formllfenilidrazina — difenlltetrrazolina

L' analogia fra le due reazioni resulta anche più evidente rappresentando in un modo schematico l' eliminazione dell'acqua e la chiusura della catena nelle due reazioni :

```
   C6H5N|H
       /
   H|N      HC|O             C6H5·N
     |       |                / \
   O|CH      N|H  = 2H2O =   N   CH
             H               ||  ||
                             CH—N
```

n-difeniltriazolo

([1]) Gazz. chim. ital., t. XXIV, p. II, pag. 222.

```
C6H5N H                     C6H5·N
    /                          /  \
H N     HC O                  N    CH
  |      |    = 2H2O +        ||   ||
O CH     N H                  CH   N
        /                       \  /
     H N . C6H5                 N . C6H5
```

n-feoiltetrazolina

Tale sostanza era già stata descritta da Ruhemann ([1]) che volendo preparare l'isonitrile della fenilidrazina ottenne invece questo polimero che chiamò difeniltetrazina. Ma il Pinner ([2]) che nell'azione dell'idrazina sugli imidoeteri ebbe un prodotto di simile costituzione, ma che differisce per due atomi di idrogeno in meno, giustamente serbò il nome di difeniltetrazina al suo composto, chiamò difenildiidrotetrazina la sostanza diidrogenata da cui l'ottenne e che, isomerica al nostro composto e per questo propose il nome di n-difenilisodiidrotetrazina. Io, per maggior brevità, e perchè il nome mi pare che risponda alle norme adottate nella nomenclatura dei nuclei azotati la chiamo *n-difeniltetrazolina,* nome che in certo modo rammenta anche l'analogia di costituzione e di formazione col nucleo triazolico.

Gr. 20 di formilfenilidrazina, preparata colla fenilidrazina e l'etere formico, furono posti in una bevuta e scaldati a bagno di acido solforico verso 200° per diverse ore. Dapprima la massa fonde, quindi si produce una reazione assai energica con sviluppo di vapor d'acqua, ammoniaca ed altre sostanze volatili. Dopo quattro ore di riscaldamento rimase un prodotto che aveva diminuito in peso circa il 50 per $^0/_0$, mentre per la sola acqua indicata dall'equazione si sarebbe dovuto avere una perdita del 13,20 $^0/_0$. La sostanza rimasta nella bevuta sciolta in poco alcool lasciò cristallizzare la difeniltetrazolina; il cui rendimento però fu assai piccolo. Volendo vedere quali erano i prodotti volatili che si sviluppavano nella reazione si fece un'altra prova colla stessa quantità di formilfenilidrazina messa in una stortiua scaldata a bagno di rena.

Fusa la sostanza ed aumentando un poco la temperatura co-

([1]) Journ. of the chem. Soc. **58**, pag. 850; **55**, pag. 242; **57**, pag. 50

([2]) Berichte 1894, pag. 987.

minciò una vivace reazione ed insieme a molta ammoniaca distillò del vapor d'acqua ed un olio gialliccio che, in gran parte, era formilfenilidrazina inalterata e un po' di anilina.

Cessata questa reazione si aumentò la temperatura prendendo a parte il prodotto distillato e rimase nella storta un po' di sostanza carboniosa. Il prodotto distillato giallo oleoso si trattò con acqua acidulata con un po' di acido cloridrico, si fece bollire per un po' di tempo e la parte rimasta indisciolta si cristallizzò dall' alcool. Per raffreddamento si separò la difeniltetrazolina, sempre in poca quantità che fu purificata con ripetute cristallizzazioni dall' alcool decolorandola col carbone animale. Si ottenne così in aghi sottili intrecciati fusibili a 180° e che mostravano tutti i caratteri già conosciuti: insolubile nell' acqua, solubile facilmente nell' alcool, nella benzina, nell'etere, nel solfuro di carbonio e nel cloroformio.

Gr. 0,207 di sostanza dettero gr. 0,5397 di anidride carbonica e gr. 0,095 di acqua.

Gr. 0,1436 di sostanza fornirono 30 cc. di azoto a 28° e 758 mm., corrispondenti a gr. 0,034.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}N_4$
C=	71,10	71,19
H=	5,09	5,09
N=	23,68	23,72

Cloridrato di difeniltetrazolina $C_{14}H_{10}N_4HCl$, H_2O.

La base si scioglie difficilmente nell'acido cloridrico concentrato e bollente e per raffreddamento ebbi il cloridrato in aghetti bianchi che nell'acqua calda o a 100° perdono l'acido cloridrico e rimane la base come aveva già osservato Ruhemann. La sola differenza che ho constatato è che il cloridrato contiene una molecola di acqua di cristallizzazione che si può constatare scaldandone un poco in un tubettino e che si deduce anche dai dati analitici.

Gr. 0,1422 di cloridrato seccato all'aria nella determinazione del cloro col metodo volumetrico, consumarono 4,9 cc. di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento corrispondenti a gr. 0,01739 di cloro.

Gr. 0,1132 di sostanza perderono di peso a 100° gr. 0,021 fra acqua e acido cloridrico.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{12}N_4HCl$, H_2O
Cl=	12,23	12,42
H_2O+HCl=	18,55	18,76

Cloroplatinato di difeniltetrazolina $(C_{14}H_{12}H_4HCl)_2PtCl_4$.

Fu preparato dalla soluzione alcoolica della sostanza aggiungendovi il cloruro platinico e si ebbe in lamine gialle splendenti, decomponibili verso 300°.

Gr. 0,110 di sostanza fornirono colla calcinazione gr. 0,0242 di platino.

	trovato per %	calcolato
Pt=	22,00	22,10

Ho tentato di accrescere il rendimento della difeniltetrazolina aggiungendo alla formilfenilidrazina alcuni disidratanti, ma non ebbi miglior resultato. La preparazione dei composti tetrazolici dalle monacidilidrazidi formerà oggentto di altre mie ricerche.

Genova. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Derivati del benzofenone;

nota I di PIETRO BARTOLOTTI.

(Giunta il 6 agosto 1896).

I derivati del benzofenone hanno acquistato in questi ultimi anni una notevole importanza, specialmente dopo i brillanti studi di Ciamician e Silber sui principii delle corteccie di Coto. La preparazione per sintesi di corpi, che qualche analogia avessero colle cotoine, mi è pertanto sembrata molto interessante, in quanto che essa avrebbe potuto condurmi anche alla sintesi d'isomeri dei prodotti naturali. E infatti tra i composti, già da me ottenuti, ve ne

è uno, il dimetilbenzopirogallolo, che è un isomero della idrocotoina, dalla quale non differisce che per la natura del fenolo fondamentale.

Parecchie ricerche ho instituito su questo argomento; in questa nota mi occuperò della sintesi del benzoguaiacolo e della sintesi del dimetilbenzopirogallolo.

Benzoilbenzoguaiacolo.

Per preparare il benzoguaiacolo, sono partito dal benzoilguaiacolo, poi ho condensato questo col cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco, per cui il primo prodotto, dalla reazione ottenuto, è stato il benzoilbenzoguaiacolo.

Il benzoilguaiacolo si prepara molto facilmente col metodo di Baumann, sciogliendo il guaiacolo in soluzione diluita di idrossido sodico, aggiungendo un eccesso di cloruro di benzoile, quindi agitando il miscuglio. Questo si riscalda fortemente, e si separa un liquido incoloro, che col raffreddamento solidifica in massa cristallina bianca. Il prodotto fu cristallizzato dall'alcool; da questo solvente si separa in cristalli bianchi, fusibili a 52-53°.

Il benzoilguaiacolo, così ottenuto, si fa reagire colla quantità calcolata di cloruro di benzoile in presenza di cloruro di zinco in frammenti.

In una bevuta si pongono: benzoilguaiacolo p. 12, cloruro di benzoile p. 7,8, cloruro di zinco p. 10. La bevuta si chiude con un tubo a cloruro di calcio, per impedire l'accesso dell'umidità, poi si mette a b. m. Il liquido diviene ben presto rosso-bruno, e sviluppa una notevole quantità di acido cloridrico. Il prodotto si lascia a b. m. per circa un'ora, vale a dire fino a che non si sviluppa più acido cloridrico, poi si tratta con acqua calda per disciogliere il cloruro di zinco, e da ultimo si empie la bevuta d'acqua, e si lascia il tutto a sè per 12 ore. Scorso questo tempo, si decanta l'acqua, si lava la massa, ancora un poco pastosa, rimasta indietro, poi si aggiunge soluzione concentrata di carbonato sodico, si agita, e si lascia a sè per 24 ore. Il cloruro di beozoile, che può ancora essere presente, vien così completamente scomposto, e la massa solidifica. Il nuovo corpo deve essere prima cristallizzato dall'alcool, dal quale si separa in cristalli quasi scoloriti, poi si cristallizza il prodotto scio-

gliendolo in etere acetico, e aggiungendo eteri di petrolio; da questo miscuglio si separa in splendidi cristalli incolori, fusibili a 95°,5-96°,5; il rendimento è buonissimo. È da notare, che per avere il corpo presto e bene cristallizzato, è opportuno aggiungere alla soluzione qualche cristallino ottenuto in una precedente operazione.

Il corpo all'analisi elementare ha dato risultati conducenti alla formula :

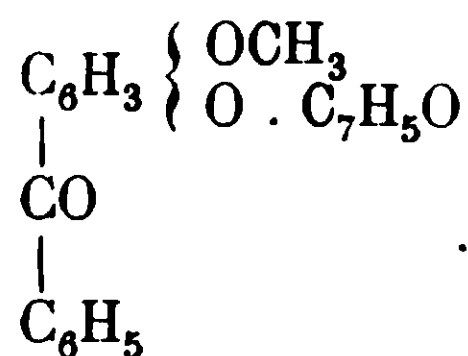
$$C_{21}H_{16}O_4.$$

Gr. 0,2121 di sostanza diedero gr. 0,5896 di CO_2 e gr. 0,1009 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{16}N_4$
C	75,81	75,90
H	5,28	4,82

La formula di costituzione di questo corpo dovrebbe essere :

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ O \, . \, C_7H_5O \end{array} \right. \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Esso infatti per parziale saponificazione con idrossido sodico dà luogo al benzoguaiacolo.

Benzoguaiacolo.

Per preparare il benzoguaiacolo si parte dal composto precedente. Si discioglie il benzoilbenzoguaiacolo in alcool, poi si aggiunge una soluzione alcoolica di idrossido sodico, e si scalda; il liquido diviene rosso-bruno, ma rimane limpido. Si acidifica con acido solforico diluito, si aggiunge acqua, e si lascia il tutto a sè per qualche tempo. Per l'aggiunta dell'acido solforico a reazione acida si separa un liquido, che dopo breve tempo si consolida in massa giallo bruna e cristallina. Contemporaneamente però si separa un poco di acido benzoico, per cui si aggiunge al liquido carbonato sodico

in eccesso, che ridiscioglie il solo acido benzoico. Dopo qualche ora si raccoglie il precipitato alla pompa, si lava, quindi si cristallizza dall'alcool. Da questo solvente il benzoguaiacolo si separa in bellissimi e grandi csistalli di un color giallo-pallido, che ricorda perfettamente il colore delle cotoine; i cristalli fondono a 131-132°. Il rendimento è eccellente. Il composto è insolubile nell' acqua, si discioglie invece nei solventi ordinari; è solubile nell'idrossido sodico, con colorazione gialla intensa, e riprecipita cristallizzato per azione degli acidi; non si discioglie nel carbonato sodico. In soluzione idroalcoolica dà con cloruro ferrico una colorazione gialla.

All'analisi elementare si ottennero risultati conducenti alla formula:

$$C_{14}H_{12}O_3.$$

Gr. 0,2217 di sostanza diedero gr. 0,5989 di CO_2 e gr. 0,1128 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{12}O_3$
C	73,67	73,68
H	5,65	5,26

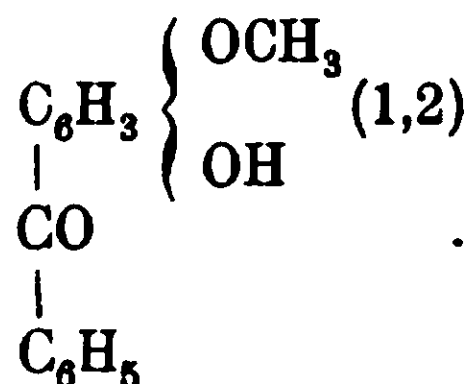
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel dimostrò la presenza di un solo ossimetile nella molecola.

Gr. 0,4629 di sostanza diedero gr. 0,4769 di AgJ.

In cento parti:

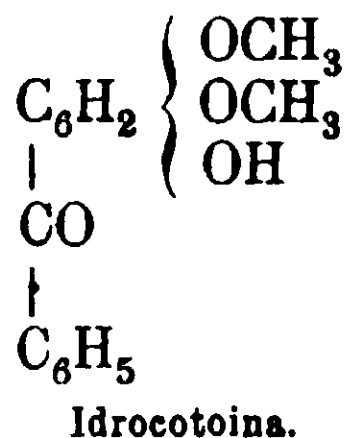
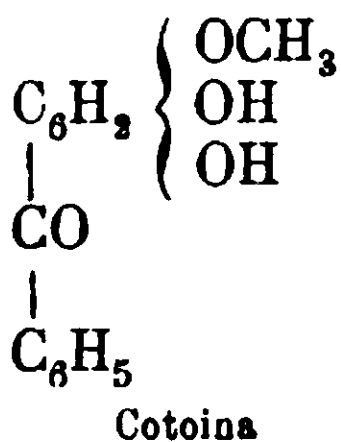
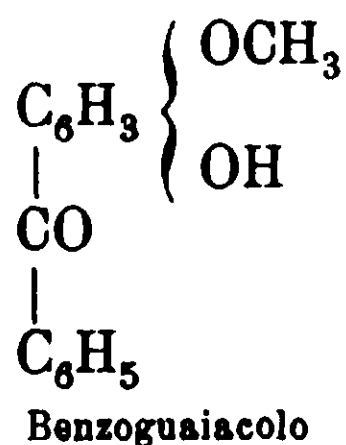
	trovato	calcolato per $C_{13}H_9O_2(OCH_3)$
OCH_3	13,59	13,60

La formula adunque di costituzione del benzoguaiacolo sarà:

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \end{array} \right. (1,2) \\ \quad | \\ CO \\ \quad | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Esso corrisponde quindi all' etere monometilico della benzopirocatechina. Il composto per il suo colore e per la sua costituzione

ha una certa analogia con alcune cotoine; ecco infatti le relative formule di struttura:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right. \qquad C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \\ OH \end{matrix} \right. \qquad C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right.$$
$$| \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad |$$
$$CO \qquad\qquad CO \qquad\qquad CO$$
$$| \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad\qquad |$$
$$C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5 \qquad\qquad C_6H_5$$

Benzoguaiacolo Cotoina Idrocotoina.

Dall'azione dell' acido jodidrico sul benzoguaiacolo (nella determinazione degli ossimetili col metodo di Zeisel), io ho avuto un corpo cristallino, saturando con idrossido sodico l'acido jodidrico, poi acidificando con acido cloridrico; operando in tal modo, si ha un precipitato giallo-bruno, che fu raccolto, lavato e cristallizzato dall'acqua bollente; da questa per raffreddamento si separa in sottili e lucenti cristalli, di aspetto setaceo. Il corpo è solubile nell'idrossido sodico con intensa colorazione giallo-bruna, e, per azione degli acidi, si separa di nuovo dall'acqua cristallizzato; in soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una splendida colorazione verde-scura. Probabilmente questo corpo sarà il fenolchetone fondamentale del benzoguaiacolo. Io ritornerò su questo argomento.

Se si prepara il benzoato del benzoguaiacolo col metodo di Baumann, si ha il medesimo prodotto, che si ottiene dall' aziono del cloruro di benzoile sul benzoilguaiacolo in presenza di cloruro di zinco.

Dimetilbenzopirogallolo.

Ho ottenuto questo interessante composto per azione del cloruro di benzoile sul trimetilpirogallolo.

In una bevuta si pongono: trimetilpirogallolo p. 1, cloruro di benzoile p. 0,8, cloruro di zinco in frammenti p. 1. Si chiude la bevuta col tubo a cloruro di calcio, e si pone a b. m. Incomincia ben presto una vivace reazione, per cui il liquido s'inspessisce, diviene rosso-bruno, e sviluppa una notevole quantità di acido cloridrico. Il prodotto si tiene a b. m. per circa un'ora, ossia fino a che non si sviluppa più acido cloridrico, poi si tratta con acqua bollente per sciogliere il cloruro di zinco, e da ultimo si finisce di

empire di acqua la bevuta, abbandonando il tutto a sè per 12 ore. Dall'acqua si separa, e rimane in fondo alla bevuta un liquido denso, rosso-bruno, che col tempo si trasforma in una massa giallastra, quasi completamente solida. Si decanta l'acqua, si lava per decantazione, poi si aggiunge carbonato sodico, e si lascia il tutto a sè per 12 ore. Il cloruro di benzoile finisce in tal modo per essere completamente scomposto, e si ha il prodotto sotto forma di una massa solida gialla, che si raccoglie, si lava, e si cristallizza dall'acido acetico diluito. Da questo solvente si separano dei cristalli gialli, che sono frammisti ad una certa quantità di cristalli bianchi. I due prodotti si possono facilmente separare cristallizzando dall'etere acetico o dall'etere acetico ed etere petrolico, in quanto che in ambedue i casi si separa prima il composto giallo, poi il composto bianco; il miglior metodo di separare i due corpi consiste nel triturare la sostanza cristallina, e trattarla con idrossido sodico, nel quale è solubile il corpo giallo, mentre quello bianco rimane indietro. Alla soluzione alcalina filtrata aggiungendo acido solforico diluito a reazione acida, si ha un precipitato giallo-pallido e cristallino, che si raccoglie, e si cristallizza dall' etere acetico. Si ottengono così grossi prismi di color giallo cedrino, fusibili a 130-131°. Il rendimento è buonissimo, e il prodotto principale che dalla reazione si ottiene è il corpo giallo. Questo in soluzione idroalcoolica dà con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso bruna.

All'analisi elementare si ebbero risultati conducenti alla formula:

$$C_{15}H_{14}O_4.$$

Gr. 0,2132 di sostanza diedero gr. 0,5448 di CO_2 e gr. 0,1131 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_4$
C	69,69	69,76
H	5,89	5,42

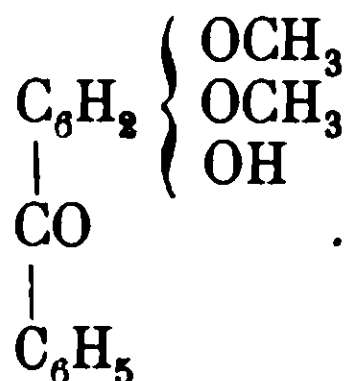
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel svelò la presenza di due soli gruppi ossimetilici nella molecola.

Gr. 0,1833 di sostanza diedero gr. 0,3335 di AgJ.

In 100 parti :

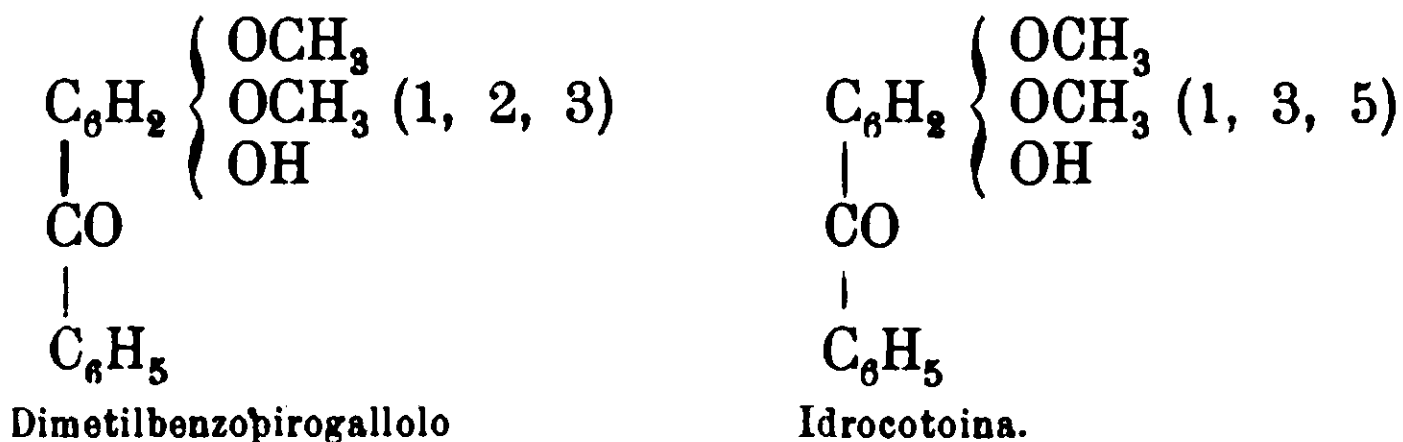
	trovato	calcolato per $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	24,00	24,03

Può quindi ammettersi che la formula di costituzione del nuovo corpo sia :

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$C_6H_5 \quad .$$

Esso sarebbe quindi il dimetilbenzopirogallolo, isomero dell'idrocotoina, che si rinviene nelle corteccie di Coto, la quale anch'essa è l'etere dimetilico di un triossibenzofenone.

La relazione fra il dimetilbenzopirogallolo e la idrocotoina (dimetilbenzofloroglucina) è la seguente :

$$C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \ (1,\ 2,\ 3) \\ OH \end{cases} \qquad\qquad C_6H_2 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \ (1,\ 3,\ 5) \\ OH \end{cases}$$
$$| \qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$CO \qquad\qquad\qquad\qquad CO$$
$$| \qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$C_6H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5$$

Dimetilbenzopirogallolo — Idrocotoina.

Per spiegare la formazione di questo interessante composto, è d'uopo ammettere, che l'acido cloridrico, che nella reazione si forma, stacchi un metile dal trimetilpirogallolo, per cui ne risulta un composto di natura fenica. Si noti che questo fatto non è nuovo ; in quest'anno medesimo Graebe ed Ullmann [1] facendo reagire il cioruro di metilsalicile $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ COCl \end{cases}$ sul benzolo, hanno ottenuto l'ortoossibenzofenone.

Nella determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel si è separata dall'acido jodidrico una sostanza cristallina, che fu raccolta, lavata e cristallizzata dall'acqua bollente. Si ottiene così una massa

[1] Berichte **29**, 824.

soffice, cristallina, di color giallo pallido, che è solubile nell'idrossido sodico con colorazione gialla, riprecipita per azione degli acidi, e in soluzione acquosa dà con cloruro ferrico una colorazione nera. Forse la sostanza è il fenolchetone fondamentale del dimetilbenzopirogallolo. Io mi occuperò di determinare se questo corpo sia identico al triossibenzofenone di Graebe ed Eichengrün [1].

Nelle acque madri del dimetilbenzopirogallolo rimane una sostanza, che per evaporazione spontanea del solvènte si separa cristallizzata. Separando il dimetilbenzopirogallolo con idrossido sodico, questa sostanza rimane indietro sotto forma di cristalli bianchi frammisti a sostanze estranee. In ambedue i casi per purificarla si cristallizza dall'etere acetico, dal quale si separa in prismi lunghi, incolori, di lucentezza setacea; i cristalli fondono a 116-117°.

All'analisi si sono ottenuti risultati conducenti alla formula:

$$C_{15}H_{14}O_4.$$

Gr. 0,1964 di sostanza diedero gr. 0,5011 di CO_2 e gr. 0,1036 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{14}O_4$
C	69,58	69,76
H	5,86	5,42

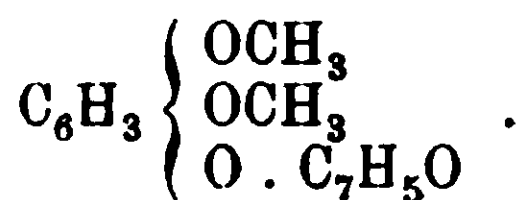
Una determinazione di ossimetili col metodo di Zeisel ha dimostrato la presenza di due soli gruppi ossimetilici nella molecola.

Gr. 0,1671 di sostanza diedero gr. 0,3031 di AgJ.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_8O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	23,93	24,03

Si tratta dunque di un isomero del dimetilbenzopirogallolo. Io credo che questo corpo bianco ed insolubile nell'idrossido sodico sia il benzoilderivato del dimetilpirogallolo, della seguente costituzione:

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ O \, . \, C_7H_5O \end{cases} .$$

[1] Berichte 24, pag. 968.

La reazione può quindi ammettersi che avvenga in questo modo: l'acido cloridrico stacca un metile dal trimetilpirogallolo, e, mentre da una parte si forma l'etere dimetilico di un triossibenzofenone, dall'altra il cloruro di benzoile reagisce sul dimetilpirogallolo formatosi, producendo il corrispondente benzoato.

Io sottoporrò ad uno studio ulteriore il benzoguaiacolo ed il dimetilbenzopirogallolo.

Melfi. Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto tecnico. Luglio 1896.

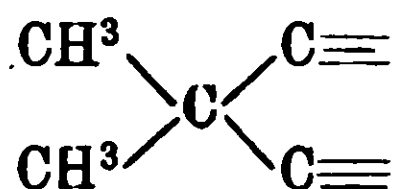
Nuove ricerche intorno all'acido filicico;

nota di G. DACCOMO.

(Giunta il 20 agosto 1896).

In una pubblicazione precedente [1] ho attribuito all'acido filicico la funzione di β-cheto-aldeide, basandomi specialmente sul fatto che l'acido filicico stesso oltre al presentare le proprietà delle aldeidi e dei chetoni, fornisce pure la nota reazione di Claisen coll'acetato di rame, reazione che è caratteristica per le β-cheto-aldeidi ed i β-dichetoni. In quel mio lavoro ho pure accennato a dei prodotti di condensazione che l'acido filicico forma coll'idrossilamina, senza per altro entrare in particolari dettagli su tale reazione.

Scopo della presente nota è appunto di dare un cenno sopra due composti che si formano per l'azione dell'idrossilamina sull'acido filicico e nello stesso tempo di descrivere il comportamento del sale di rame dell'acido filicico, in presenza dell'acqua di barite, essendomi sembrato che i fatti da me osservati presentassero un certo interesse, sia perchè giustificano pienamente il dubbio già da me sollevato che l'acido filicico appartenga alla serie grassa invece che a quella aromatica, come finora è stato universalmente ammesso; sia anche perchè tali fatti confermando la funzione di β cheto-aldeide dell'acido filicico stesso, dimostrano pure la presenza nella sua molecola di un nucleo :

$$\begin{matrix} CH^3 \diagdown & & \diagup C\equiv \\ & C & \\ CH^3 \diagup & & \diagdown C\equiv \end{matrix}$$

[1] Rendiconti Acc. Lincei 1894, vol. 8°, p. 555.

Azione dell'idrossilamina.

Ho sperimentato l'azione dell'idrossilamina sull'acido filicico, operando in condizioni diverse:

I.

Sciolto l'acido filicico nel benzolo ed il cloridrato d'idroesilamina nell'alcool assoluto mescolava le due soluzioni, aggiungendo ancora un po' di alcool se la miscela non riusciva limpida; introdotto quindi del carbonato di calcio precipitato, sottoponeva all'ebollizione a ricadere per parecchie ore. Il liquido prima giallo, assumeva quasi subito una tinta verdognola per poi passare al rosso-bruno intenso, e la reazione marcatissimamente acida al principio andava man mano affievolendosi.

Filtrato il liquido e distillati i solventi a b. m. sotto pressione ridotta, ebbi un residuo solido, rosso-bruno, dall'odore acuto e penetrante di piridina. Trattato questo residuo con acqua e poca soda caustica fino a reazione alcalina lasciò una parte insolubile che raccolta su filtro e lavata fu fatta cristallizzare dall'alcool.

Ottenni così una polvere rossiccia dall' odore di piridina, facilmente resinificabile che esaminata al microscopio era costituita da tanti piccoli cristalli prismatici abbastanza ben definiti. Ogni tentativo per avere miglioramento nell' aspetto della sostanza rimase senza effetto.

Il nuovo composto si scioglieva facilmente nell'alcool e nell'etere e le soluzioni così ottenute non precipitavano più coll' acetato di rame; non aveva punto di fusione ben definito, ma scaldato imbruniva poco sopra 100° per poi fondere verso 150° in un liquido sangue intenso.

Analizzati i prodotti di tre preparazioni diverse, fornirono i risultati seguenti:

I. gr. 0,3715 di sostanza svilupparono cc. 17,6 di azoto alla temteratura di 19° e pressione di mm. 754,5.

H. gr. 0,3224 di sostanza diedero gr. 0,7634 di CO^2 e gr. 0,1837 di H^2O.

IH. gr. 9,1896 di sostanza diedero gr. 0,4457 di CO^2 e gr. 0,1081 di H^2O.

Da cui calcolando per 100 si ha:

	trovato		
	I.	II.	III.
C	—	64,57	64,11
H	—	6,32	6,33
N	5,40	—	—

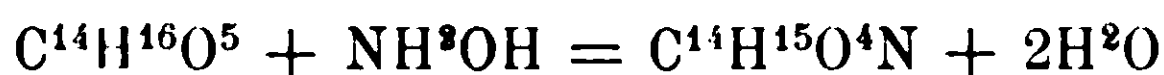
Per l'ossima dell'acido filicico $C^{14}H^{16}O^{4}$. NOH si calcola per 100

C	60,21
G	6,09
N	5,02

e per la sua anidride $C^{14}H^{15}O^{4}N$:

C	64,37
H	5,75
N	5,37

Sembra dunque che operando nelle condizioni sopra descritte l'acido filicico non si comporti coll'idrossilamina secondo la regola di V. Meyer, ma ogni molecola dell'acido si combini con una molecola di idrossilamina eliminando due molecole di acqua:

$$C^{14}H^{16}O^{5} + NH^{2}OH = C^{14}H^{15}O^{4}N + 2H^{2}O$$

precisamente come avviene per i β-dichetoni [1].

Il liquido alcalino dal quale fu separato questo composto, acidificato con acido cloridrico fornì un precipitato rosso-bruno molto voluminoso, solubilissimo nell'alcool e nell'etere, comunicando loro reazione acida, il quale pel trattamento con acetato di rame non dava più alcun precipitato.

Malgrado ripetute cristallizzazioni anche da diversi solventi, non mi fu possibile isolare alcun prodotto di composizione costante. Dall'evaporazione del solvente rimaneva costantemente una sostanza rosso-bruna, dall'aspetto resinoso, senza punto di fusione ben de-

[1] L. Claisen und O. Lowmann, Berichte XXI, 1149.

finito, che calcinata lasciava una discreta quantità di ceneri e che all'analisi mostra composizione variabile, contenendo il 6,91; 7,37 e fino il 10,15 per cento di azoto.

II.

Sciolto l'acido filicico nell'etere etilico ed il cloridrato di idrossilamina (in piccolo eccesso) nell'alcool mescolava le due soluzioni e aggiunto del carbonato di calcio precipitato, faceva bollire a ricadere: aveva subito luogo una viva effervescenza con abbondante sviluppo di anidride carbonica. Continuai l'ebollizione finchè cessato lo sviluppo di anidride carbonica, un piccolo saggio della soluzione non precipitava più con acetato di rame; separato quindi il liquido dall'eccesso di carbonato di calcio e distillati i solventi rimase un residuo verdognolo, dall'aspetto resinoso, solubile completamente nella potassa caustica.

Eliminando il piccolo eccesso di cloridrato d'idrossilamina che non aveva preso parte alla reazione, il prodotto secco, finamente triturato, fu lavato a più riprese con piccole quantità di etere etilico freddo, finchè questo solvente anche dopo prolungata digestione non presentava più colorazione visibile.

Rimase così una polvere cristallina, giallo canarino che essiccata a 100° fu sottoposta ad analisi.

Ecco i risultati ottenuti dai prodotti di tre operazioni diverse.

I. gr. 0,2115 di sostanza diedero gr. 0,4978 di CO^2 e gr. 0,1179 di H^2O.

II. gr. 0,2128 di sostanza diedero gr. 0,5006 di CO^2 e gr. 0,1182 di H^2O.

III. gr. 0,2912 di sostanza diedero gr. 0,6860 di CO^2 e gr. 0,1550 di H^2O.

IV. gr. 0,3486 di sostanza svilupparono cc. 17,05 di N alla temperatura di 25°,8 e pressione di mm. 760,0.

V. gr. 0,3149 di sostanza svilupparono cc. 15,2 di azoto a 20°,4 e 758,6 mm.

Da cui si calcola per 100 :

	trovato				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C	64,19	64,11	64,25	—	—
H	6,19	6,17	5,91	—	—
N	—	—	—	5,37	5,45

Anche in questo caso non si è formata l'ossima dell'acido filicico ma la sua anidride per la quale si calcola in 100 parti :

C	64,37
H	5,75
N	5,37

Il nuovo composto differisce però notevolmente da quello precedente, ottenuto operando in soluzione benzolica-alcoolica.

È una polvere giallo-canarino costituita da piccoli cristalli prismatici, quasi insolubili nell'etere etilico e nell'acido acetico, facilmente solubili nell'alcool etilico e nel benzolo, sono perfettamente inodori e sottoposti all'azione del calore cominciano imbrunire a 150° per fondere a 197-198° in un liquido rosso-sangue intenso.

Azione dell'acqua di barite sul sale di rame dell'acido filicico.

Il sale di rame dell'acido filicico quando venga trattato con potassa o soda caustica anche diluita, oppure con acqua di barite, già alla temperatura ordinaria subisce una scomposizione profonda. Il composto ramico che per sè è perfettamente insolubile, a poco a poco passa in soluzione ed in sua vece si depone un precipitato dapprima giallo-ocraceo, il quale poi diventa rosso-vivo ed è formato da ossidulo di rame. Contemporaneamente il liquido manifesta un odore etereo, lievemente aromatico che ricorda quello dell'acetone.

Operando a temperatura ordinaria, massimamente nella stagione estiva, la riduzione del rame allo stato di ossidulo è completa dopo un paio di giorni; scaldando a b. m. bastano da due a tre ore anche non oltrepassando la temperatura di 50-60°.

Allo scopo di isolare i diversi prodotti di scomposizione che si

formano, operai alla temperatura ordinaria su porzioni di 10 grammi di sale a cui aggiungeva circa 300 grammi di acqua di barite al 5 %. Avvenuta la riduzione completa del sale di rame con una corrente di anidride carbonica neutralizzai l' eccesso di idrato di bario impiegato, quindi sottoposi il liquido a distillazione, cessando appena le ultime goccie del distillato non manifestavano più alcun odore.

In pochi centimetri cubi del liquido acquoso distillato, furono divisi in quattro parti e trattati coi reattivi seguenti:

1° Con soda caustica e joduro di potassio jodurato, formazione abbondante di jodoformio.

2° Con ammoniaca e joduro d' ammonio jodurato, formazione pure abbondante di jodoformio.

3° Agitato fortemente il liquido distillato con cloruro mercurico, a cui era stato aggiunto un eccesso di potassa caustica alcoolica, e filtrato, il liquido limpido passato attraverso il filtro fornì le reazioni caratteristiche del mercurio tanto col cloruro stannoso che coll'acido solfidrico.

4° Con nitroprussiato sodico e potassa caustica concentrata, colorazione rosso-rubino che poi diventò gialla, per passare al violetto coll'aggiunta di acido acetico.

Da queste reazioni appare che come primo prodotto di scomposizione, operando nelle condizioni sopra descritte si ha l'acetone.

Il liquido da cui fu separato l'acetone per distillazione acidificato con acido solforico diluito, diede un voluminoso precipitato gelatinoso, sviluppando contemporaneamente odore marcatissimo di acido butirrico.

Il precipitato gelatinoso che chiamerò A, fu raccolto su filtro, lavato e fatto essiccare a bassa temperatura, ed il liquido acido filtrato, sottoposto a distillazione a vapore perchè il distillato non aveva più reazione acida.

Rimase nel matraccio una piccola quantità di materia resinosa rosso-bruna B, e passò col vapor d'acqua con acido volatile avente l'odore caratteristico di acido butirrico. Il distillato acido fu messo a reagire con del carbonato di calcio precipitato fino a reazione neutra, quindi filtrato ed evaporato a secco. Ottenni così un residuo cristallino, untuoso al tatto, di odore butirroso che distinguerò colla lettera C.

La sostanza solida A, allo stato secco si presenta sotto forma di una polvere rossiccia, di aspetto resinoso, facilmente solubile nell'etere e nell'alcool da cui si depone sotto forma di una lacca rossa, a 103–104° si scompone sviluppando delle bollicine gassose e trasformandosi in una massa schiumosa.

La soluzione eterea agitata, coll'acetato di rame acquoso, forma un precipitato cristallino molto voluminoso, leggierissimo, colorato in verde pallido.

Il nuovo sale (5 grammi circa, partendo da 10 gr. del prodotto primitivo), trattato con altra acqua di barite, reagisce già alla temperatura ordinaria, sciogliendosi lentamente e separando dell'ossidulo di rame. Acidificando con acido solforico diluito ottenni un nuovo precipitato gelatinoso rosso-bruno A′ e dal liquido filtrato per distillazione a vapore una nuova porzione della sostanza resinosa B e del sale di calcio.

Il prodotto A′ sciolto alla sua volta nell'etere e trattato col solito acetato di rame, precipitò nuovamente dandomi circa 2 gr. di sale di rame, sul quale ripetendo il trattamento con acqua di barite, ottenni, acidificando, uno scarso precipitato A″ e nuove porzioni delle sostanze A e C.

Finalmente il nuovo prodotto A″, trasformato nel sale di rame nella nota maniera e trattato coll'acqua di barite, per l'aggiunta dell'acido solforico diluito fino a reazione acida non diede più alcun precipitato ma solo una viva effervescenza con sviluppo di anidride carbonica. Il liquido acido sottoposto a distillazione a vapore fornì ancora una piccola quantità dei prodotti B e C.

Il sale di calcio C fu cristallizzato dall'acqua ed analizzato. Ecco i risultati:

I. gr. 1,3594 di sale asciugato all'aria, scaldato a 100° fino a peso costante perdette gr. 0,2144 di acqua.

II. gr. 1,8459 di sale secco all'aria, scaldato come sopra perdette gr. 0,3044 di acqua.

Per 100 parti si ha dunque:

	trovato	
	I.	II.
Acqua di cristallizzazione	15,77	16,48

Gr. 1,7122 di salle secco a 100° fornirono gr. 0,4452 di ossido di calcio.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^4H^7O^2)^2Ca$
Ca	18,56	18,69

Dubitando si trattasse di una mescolanza di butirrato di calcio normale ed isobutirrato, sottoposi il sale a cristallizzazione frazionata, e dopo ripetuti numerosissimi trattamenti con piccola quantità di acqua bollente, ottenni due porzioni distinte che furono analizzate separatamente.

La prima porzione fornì i risulati seguenti :

Gr. 1,1124 di sale lasciato essiccare all'aria, scaldato a 100⁰ fino a peso costante, perdette gr. 0,0884 di acqua.

Cioè acqua di cristallizzazione per 100 :

trovato	calcolato per $(C^4H^7O^2)^2Ca$, H^2O
7,94	7,76

Lna determinazione di calcio mi diede poi :

Gr. 1,0240 di sale secco a 100⁰ fornirono gr. 0,2642 di ossido di calcio.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^4H^7O^2)^2Ca$
Ca	18,43	18,69

La determinazicne dell' acqua di cristallizione mi diede invece per la seconda porzione :

Gr. 0,8482 di sale secco all'aria, scaldato a 100⁰ fino a peso costante, perdette gr. 0,2472 di acqua.

Cioè acqua di cristallizzazione per 100 :

trovato	calcolato per $(C^4H^7O^2)^2Ca$, $5H^2O$
29,14	29,60

L'analisi dello stesso sale essiccato a 100⁰, fornì i risultati seguenti :

I. gr. 0,7995 di sale diede gr. 0,2074 di ossido di calcio.

II. gr. 0,2612 di sale bruciati con una miscela di cromato di piombo e bicromato di potassio diedero gr. 0,4276 di CO^2 e gr. 0,1566 di H^2O.

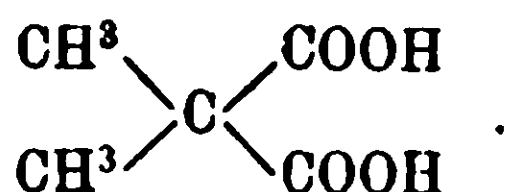
Da cui per 100 si ha :

	trovato		calcolato per $(C^4H^7O^2)^2Ca$
	I.	II.	
Ca	18,52	—	18,69
C	—	44,64	44,86
H	—	6,66	6,55

Evidentemente il sale di calcio C, ottenuto dalla scomposizione dell' acido filicico coll' acqua di barite, era una mescolanza di butirrato di calcio normale e di isobutirrato.

Il prodotto resinoso B, residuo della distillazione a vapore, triturato ripetutamente con poco cloroformio freddo, lasciò un residuo bianco, cristallino, solubile facilmente nell'alcool e nell'etere, comunicando loro reazione acida marcatissima.

Cristallizzato dall'etere, si presenta in piccoli ottaedri che a 187° si scompongono sviluppando anidride carbonica e dando un liquido dal noto odore di acido butirrico. È perfettamente simile al prodotto già da me precedentemente ottenuto [1] mediante diversi processi di ossidazione dell' acido filicico e che fu identificato per l'acido dimetilmalonico

$$\begin{matrix} CH^3 & & COOH \\ & \diagdown C \diagup & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH^3 & & COOH \end{matrix} .$$

Ho pure analizzato i sali di rame dei diversi prodotti di scomposizione A, A′, A″, avuti per la successiva azione dell' acqua di barite e provenienti da diverse preparazioni.

Ecco alcuni dei risultati ottenuti :

Sale di rame del prodotto A.

	trovato per %			
	I.	II.	III.	IV.
C	52,57	54,18	52,53	53,90
H	4,89	5,27	5,13	5,40
Cu	13,00	12,90	13,58	11,97

(1) Loco citato.

Sale di rame del prodotto A′.

	trovato per %	
	I.	II.
C	50,90	49,32
H	4,83	4,87
Cu	17,06	17,10

Sale di rame del prodotto A″.

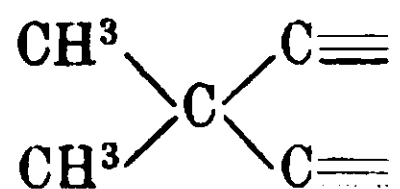
	trovato per %		
	I.	II.	III.
C	33,30	33,17	33,21
H	3,51	3,63	3,58
Cu	28,34	28,69	28,19

La poca concordanza dei valori ottenuti dalle combustioni di sali provenienti da preparazioni diverse, massime quelli dei prodotti A ed A′, mi fa dubitare che si tratti di mescolanze, piuttosto che di veri individui chimici. Ad ogni modo appare da esse che la percentuale del rame va sempre crescendo per la successiva azione dell'acqua di barite, e dal 10,69 che si calcola pel sale di rame dell'acido filicico, ascende al 13,58 al 17,10 e fino al 28,69 per 100, mentre gradatamente diminuisce il carbonio e l'idrogeno.

Da queste mie ricerche risulta intanto che l' acido filicico, per una reazione molto semplice quale è l' azione dell'acqua di barite alla temperatura ordinaria, si scinde in composti appartenenti tutti alla serie grassa e di cui i principali sono l'acido isobutirrico, l'acido butirrico normale, l'acetone ordinario, l'anidride carbonica e l'acido dimetilmalonico, quindi è ragionevole ammettere che l'acido filicico stesso sia esso pure un composto appartenente alla serie grassa.

I prodotti diversi che forma coll' idrossilamina, ed il suo comportamento coll'acqua di barite, oltre a confermare la funzione di β-chetoaldeide, già da me precedentemente ammessa, rende molto probabile la funzione chetonica di gran parte almeno dell'ossigeno rimanente.

Finalmente la formazione costante dell' acido dimetilmalonico, dimostra la presenza nell'acido filicico stesso di un nucleo :

$$\begin{matrix} CH^3 \searrow & & \nearrow C\equiv \\ & C & \\ CH^3 \nearrow & & \searrow C\equiv \end{matrix}$$

Rimarrebbe da spiegare la formazione dei due prodotti $C^{14}H^{15}O^4N$ avuti per l'azione dell'idrossilamina, i quali pure avendo la stessa composizione sono tuttavia tanto differenti l'uno dall'altro per stabilità, colore, odore, punto di fusione e solubilità; ma quando si pensa che appunto le β-cheto-aldeidi a seconda delle circostanze in cui si opera possono comportarsi diversamente coll'idrossilamina o formando composti poco stabili a catena chiusa (isosazoli di Claisen) oppure dei cianchetoni, non è irragionevole supporre che anche nel caso dell' acido filicico possano essersi formati tali composti isomeri.

Modena. Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università.

Sull' acido iposantonoso e suoi prodotti di decomposizione;

di G. GRASSI-CRISTALDI.

(*Giunta il 2 settembre 1896*).

Nel 1882 il prof. Cannizzaro e Carnelutti [1], riscaldando dentro tubi in un bagno metallico con idrato di bario sopra 360^0 gli acidi santonoso ed isosantonoso, ottennero il dimetil-naftolo, da cui pervennero alla dimetil-naftalina scaldando con polvere di zinco in corrente d'idrogeno.

Distillando invece con polvere di zinco l'acido santonoso, o la santonina, ebbero costantemente la miscela di dimetil-naftolo e dimetil-naftalina.

[1] Gazz. chim. ital. XII, 393.

Un anno dopo (1883) il prof. Cannizzaro (1) studiò da solo i prodotti di decomposizione dell'acido santonoso e constatò che, scaldato fra 360° o 400°, si scinde nell'acido propionico, nel biidrodimetil-naftolo e nel dimetil-naftolo.

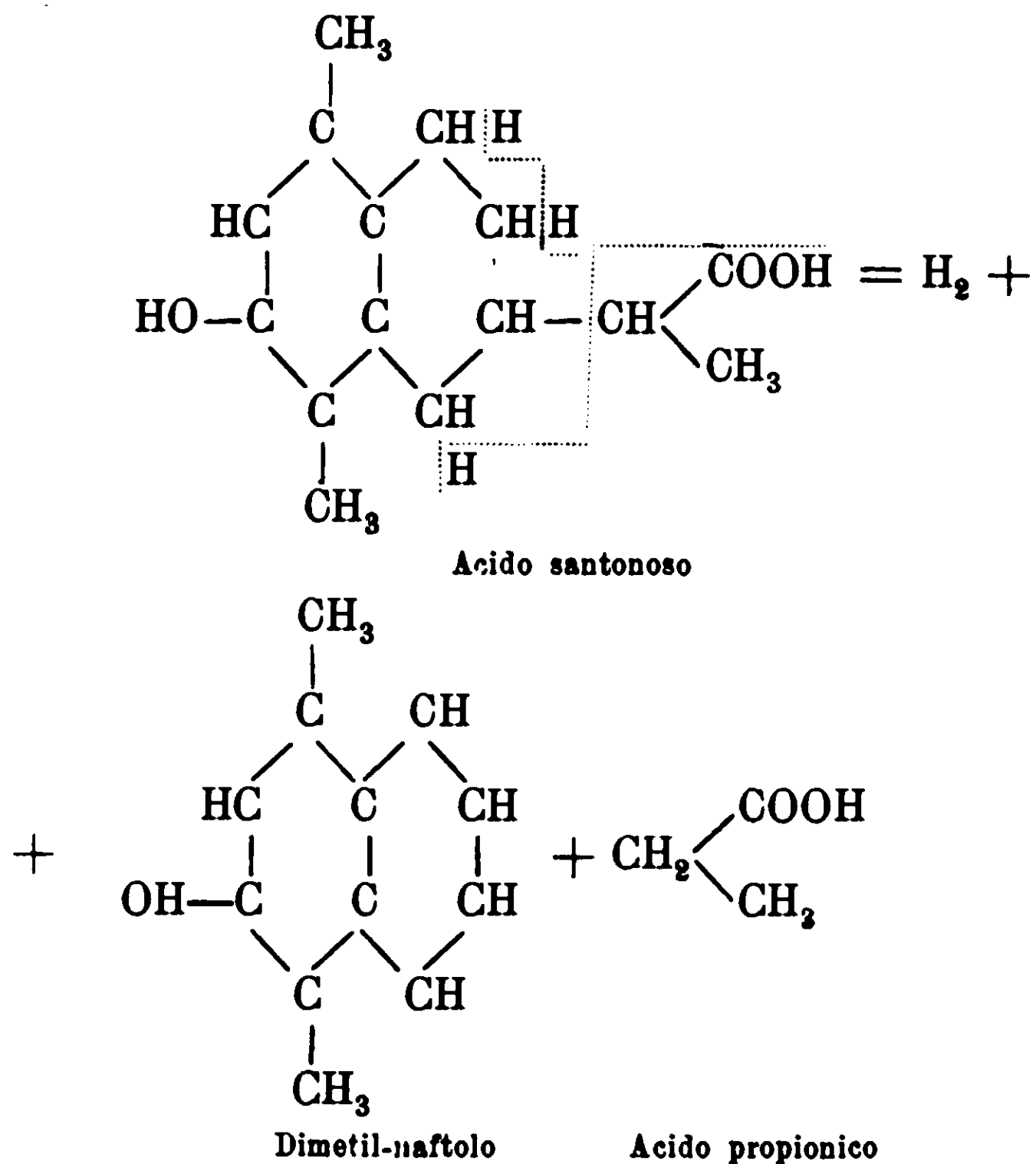
Dimostrò pure che il biidrodimetil-naftolo per azione del solfo, si trasforma nel dimetil-naftolo e che, scaldato con pentasolfuro di fosforo, subisce l'eliminazione degli elementi d'una molecola di acqua e genera la dimetil-naftalina.

Recentemente poi Andreocci (2), mercè uno studio elaborato sui quattro acidi santonosi, ha confermato pienamente i risultati del Prof. Cannizzaro, ed ha dimostrato che gli acidi santonosi devono considerarsi come derivati di una tetra-idro-para-dimetil-naftalina perchè coll' idrato potassico a 360° si scindono teoreticamente in idrogeno, dimetil-naftol ed acido propionico:

```
           CH3
           |
           C     CH H
         /   \  /   \
       HC      C     CH H
       |       |              COOH
  HO—C       C     CH — CH<           = H2 +
         \   /  \   /         CH3
           C     CH
           |     H
           CH3
```

Acido santonoso

```
             CH3
             |
             C     CH
           /   \  /   \
         HC      C     CH                 COOH
 +       |       |     |     + CH2<
     OH—C       C     CH                  CH3
           \   /  \   /
             C     CH
             |
             CH3
```

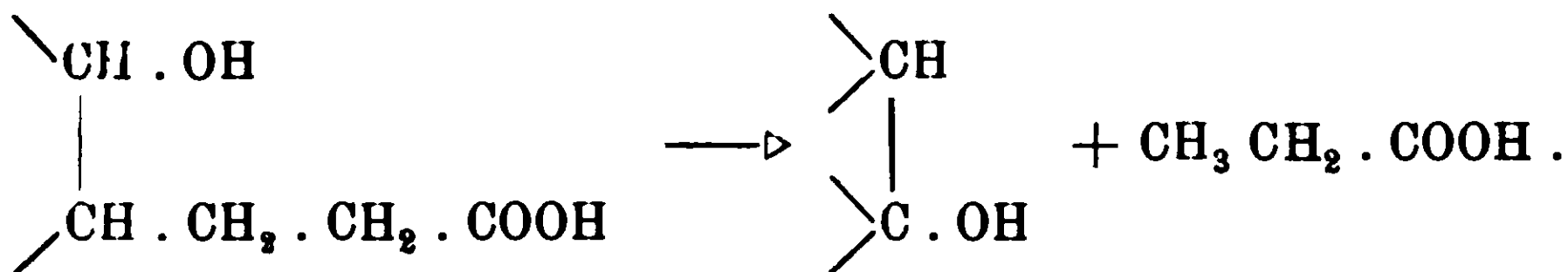
Dimetil-naftolo Acido propionico

Frattanto fu obbiettato da Klein (3) che l'ossidrile dell'acido san-

(1) Gazz. chim. ital. XIII, 885.

(2) Gazz. chim. ital. XXV, 1895, p. 452.

(3) Klein Joseph, " Ueber das Santonin „ IV Arch. d. Pharmacie **281**, Bd. 9, Heft, (1898).

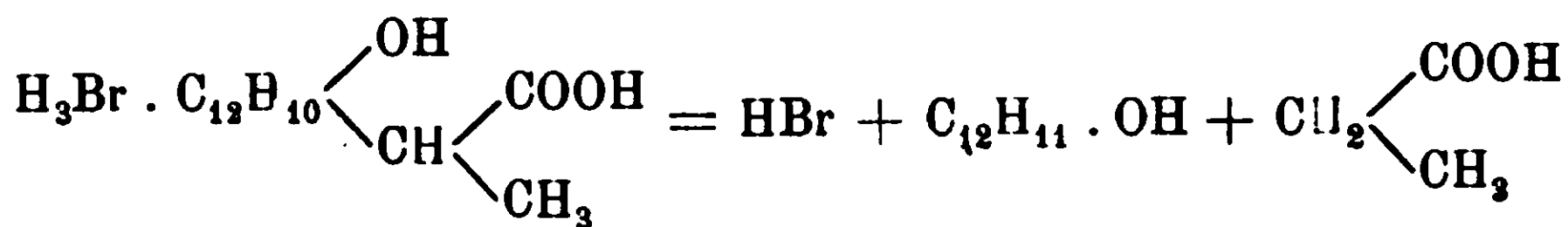
tonoso non ha funzione fenica, ma alcoolica secondaria, e deriva dall'apertura del legame lattonico; inoltre che l'ossidrile fenico del dimetil-naftolo non è quello preesistente nell'acido santonoso, perchè si elimina sotto forma di acqua coli' idrogeno additivo, ma si introdurrebbe in seguito al distacco della catena propionica :

$$\begin{matrix} \backslash CH \, . \, OH \\ | \\ / CH \, . \, CH_2 \, . \, CH_2 \, . \, COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} > CH \\ | \\ > C \, . \, OH \end{matrix} + CH_3 \, CH_2 \, . \, COOH \, .$$

Andreocci ([1]) rispose alla prima obbiezione dimostrando che l'ossidrile naftolico è quello stesso preesistente nelle desmotropo-santonine e colla posizione corrispondente a quella del CO cetonico della santonina.

Infatti : gli acidi metil-, etil- e benzil-desmotropo-santonosi e e gli acidi metil-, etil- e benzil-levo-santonosi che si ottengono per riduzione delle corrispondenti metil-, etil- e benzil-desmotropo-santonine sono identici cogli acidi metil, etil- e benzil-desmotropo-santonosi, o levo-santonosi, preparati direttamente dai corrispondenti acidi santonosi.

Questa serie di esperienze implicitamente escludono l' attendibilità della seconda obbiezione. Ciò non ostante Andreocci ([2]) dimostra che la catena propionica si distacca per la vicinanza dell'idrogeno additivo adducendo i seguenti fatti :

1° L'acido bromo-destro-santonoso si scinde coll'idrato potassico nel dimetil-naftolo, acido bromidrico ed acido propionico secondo l'equazione seguente :

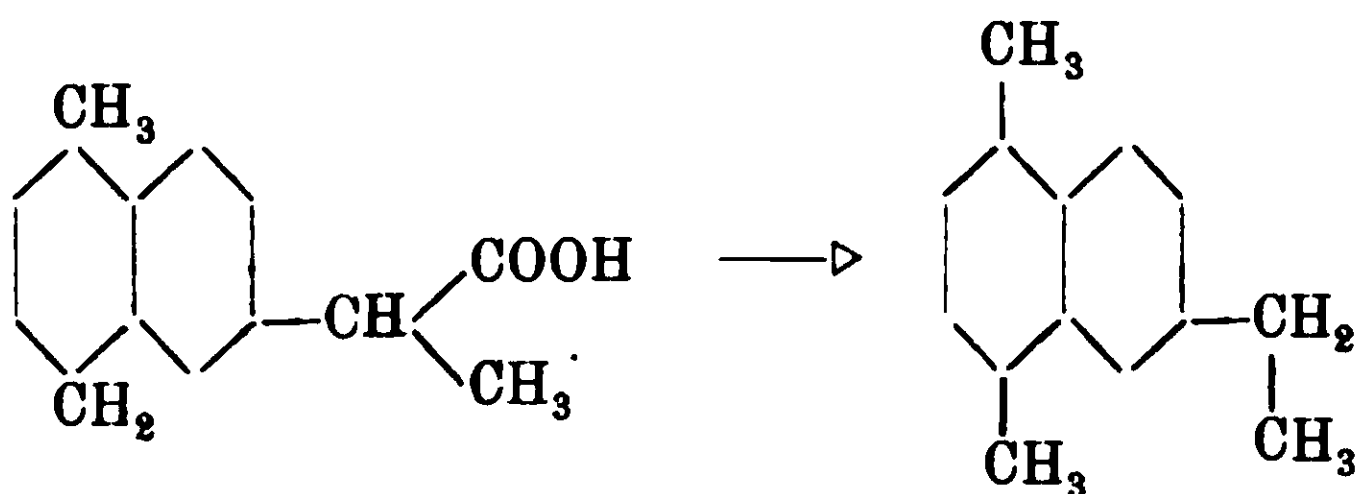
$$H_3Br \, . \, C_{12}H_{10} \begin{cases} OH \\ CH \begin{cases} COOH \\ CH_3 \end{cases} \end{cases} = HBr + C_{12}H_{11} \, . \, OH + CH_2 \begin{cases} COOH \\ CH_3 \end{cases}$$

Moderando l'azione del calore si distacca quantitativamente soltanto l'acido bromidrico.

([1]) Gazz. chim. ital. Anno XXV, (1895), pag. 553-554.

([2]) Loco citato, pag. 556.

2° Adduce le esperienze fatte dal Prof. Cannizzaro e da lui sullo studio dell'ossidazione del dimetil-naftolo e della dimetil-naftil-ammina corrispondente [1], dai quali prodotti, avendo ottenuto acido ortoftalico ne inferiscono che l'ossidrile naftolico trovasi nel nucleo contenente i due metili; e siccome questi sono in posizione para, cioè *αα*, così l'ossile deve occupare la posizione β.

A questi fatti aggiungasi il risultato ottenuto dal Gucci e da me [2] dallo studio della distillazione secca degli acidi santinici colla barite, da cui non si ottenne un dimetil-naftolo, ma la dimetil-etil-naftalina:

CH_3 / CH_2 (nucleo naftalinico) $—CH<^{COOH}_{CH_3}$ ⟶ CH_3 / CH_3 (nucleo naftalinico) $—CH_2—CH_3$

e ciò perchè gli acidi santinici non contengono idrogeno additivo che produce il distacco della catena laterale propionica.

Quantunque questi fatti fossero sufficienti per dimostrare l'esattezza della interpretazione della genesi del dimetil-naftolo e dell'origine dell'ossidrile naftolico, pure ho voluto intraprendere delle esperienze che corroborassero quelle precedenti e fornissero una prova diretta della loro esattezza.

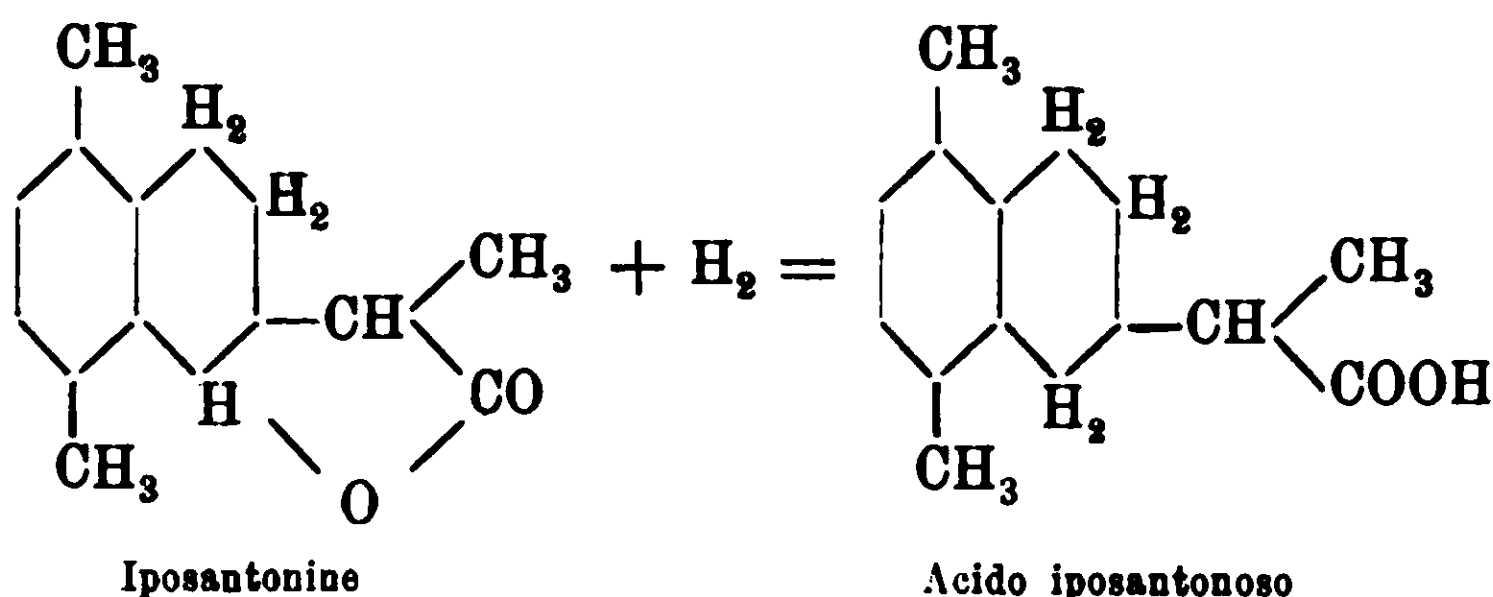
A ciò sono riuscito riducendo le iposantonine e sottoponendo l'acido ottenuto alla distillazione secca con idrato potassico.

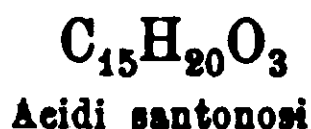
È noto che nelle iposantonine non è contenuto più l'ossigeno chetonico, e che i due ossigeni della loro molecola sono impegnati nel legame lattonico della catena laterale propionica. Or se si sottopone all'azione dell'idrogeno nascente la soluzione acetica della

(1) Rend. R. Acc. Lincei 1895, 1° sem. e Gazz. chim. ital. XXVI, pag. 13.
(2) Gazz. chim. ital. V. XXII, p. I, pag. 41.

ipo-, od iso-iposantonina, si perviene ad un acido contenente due atomi di idrogeno di più delle sostanze madri, cioè :

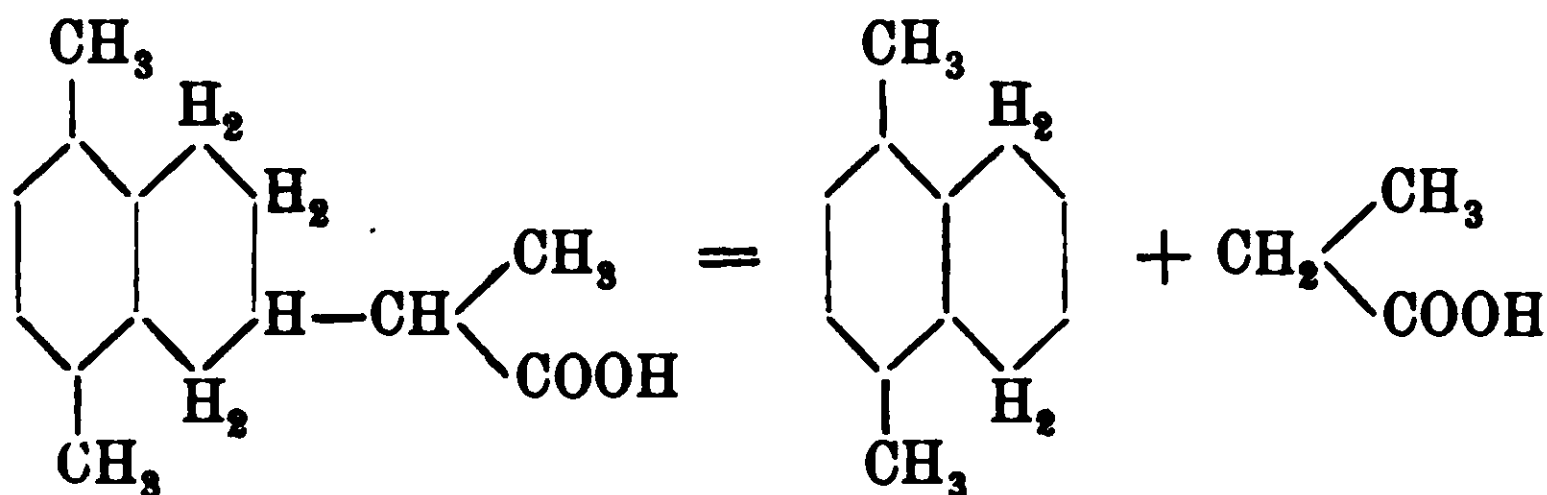
CH_3, H_2, H_2, $-CH<{CH_3 \atop CO}$, H, O, CH_3 $+ H_2 =$ CH_3, H_2, H_2, $-CH<{CH_3 \atop COOH}$, H_2, CH_3

Iposantonine — Acido iposantonoso

che per la sua analoga costituzione cogli acidi santonosi e per il fatto che la sua molecola contiene un atomo di ossigeno di meno di essi, propongo chiamare *acido iposantonoso*

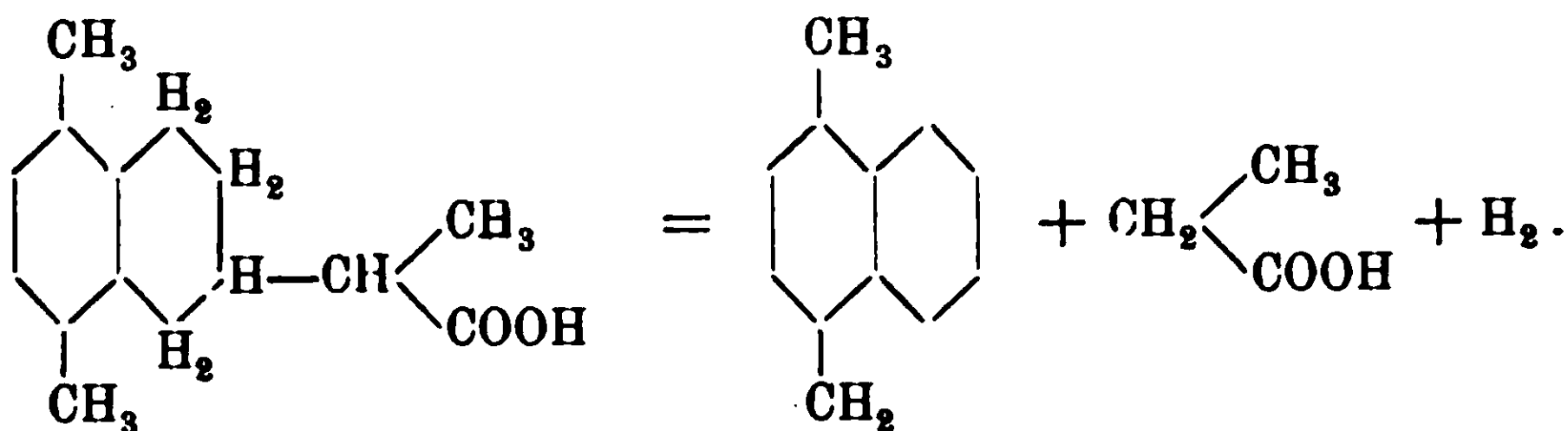
$C_{15}H_{20}O_3$	$C_{15}H_{20}O_2$
Acidi santonosi	Acido iposantonoso

tra i quali esiste la stessa relazione che passa tra la santonina e le iposantonine :

$C_{13}H_{18}O_3$	$C_{15}H_{18}O_2$
Santonina	Iposantonine

L'acido iposantonoso, sottoposto alla distillazione secca con eccesso di idrato potassico verso 200-250°, si scinde nettamente in acido propionico e biidro-dimetil-naftalina :

CH_3, H_2, H_2, $H-CH<{CH_3 \atop COOH}$, H_2, CH_3 $=$ CH_3, H_2, H_2, CH_3 $+ CH_2<{CH_3 \atop COOH}$

Se poi si innalza la temperatura al di sopra di 300°, incomincia

a svilupparsi idrogeno e si ottiene direttamente la dimetil-naftalina:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \quad H_2 \\ \quad\quad H_2 \\ \quad\quad H-CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\right. \\ | \quad H_2 \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ \\ \\ | \\ CH_2 \end{matrix} + CH_2\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}\right. + H_2 .$$

Nel corso delle mie esperienze ho fatto a meno di limitare la decomposizione all'una ed all' altra temperatura e sono pervenuto sempre alla miscela dei due idrocarburi che, dopo averli resi anidri con cloruro di calcio fuso, ho trattati con jodio direttamente finchè non si ebbe più sviluppo di acido jodidrico.

L' idrocarburo, debitamente purificato, bolliva alla temperatura ordinaria a 265° e fu identificato con la dimetil-naftalina del Prof. Cannizzaro, tanto coli' analisi, quanto mediante le proprietà del composto picrico.

Acido iposantonoso.

Sia che si adoperi l'iposantonina [destrogira $(\alpha)_D = + 32,7$] oppure l'iposantonina [levogira $(\alpha)_D = - 73,73$] si perviene sempre allo stesso acido iposantonoso cogli identici caratteri fisici e chimici.

È indifferente quindi per la sua preparazione partire dall'una o dall'altra sostanza.

Ho però data la preferenza all' iso-iposantonina perchè, essendo meno solubile nell'alcool, si purifica con più facilità.

Gr. 3 di detta sostanza, ridotta in polvere, si sciolgono a caldo in 300 $cm.^3$ di acido acetico al 95 $^0/_0$, si aggiunge dello zinco granulato e qualche goccia di acido cloridrico; di questo si ripete l'aggiunta appena lo sviluppo d'idrogeno accenna a cessare.

D' ordinario la riduzione è completa dopo due giorni di riscaldamento su bagno maria a circa 50°, e la soluzione assume una leggera tinta giallognola.

La soluzione, versata in un gran volume di acqua, produce un

intenso intorbidamento bianco da cui a poco a poco si separano dei grumi cristallini che aumentando dànno luogo alla formazione di un bel precipitato bianco voluminoso che dopo circa un giorno si raccoglie alla sommità del liquido ridiventato limpido.

Per economia di tempo mi son servito di due grandi bagni maria in ciascuno dei quali ho potuto mettere a reagire cinque matracci contenenti ciescuno la detta quantità di sostanza.

Operandone una maggiore quantità ho potuto constatare diverse volte che la reazione non è mai completa.

Il precipitato raccolto su filtro alla pompa e lavato sinchè l'acqua di lavaggio non dà più reazione acida, si tratta a freddo con una soluzione diluita di carbonato sodico, e si filtra per separare sia quel po' di zinco che s' inframmette sempre nella sostanza, e sia quella piccola quantità di iso-iposantonina che può rimanere inalterata. — Dalla soluzione, acidificata con acido cloridrico diluito, si riottiene l'acido talvolta perfettamente bianco, tal'altra con dei grumi giallognoli secondo la purezza della sostanza da cui si parte ed il riscaldamento durante la riduzione.

Raccolto su filtro e lavato, si asciuga fra carta bibula e si scioglie nell'alcool diluito, dove a caldo è molto solubile; col raffreddamento si separa l' acido in aghetti e talvolta in bei prismetti trasparenti che, dopo una seconda od una terza cristallizzazione nell' alcool fondono costantemente a 95°,5, senza decomposizione, dando un liquido perfettamente incolore.

All'analisi l'acido iposantonoso, seccato nel vuoto sull'acido solforico, dà risultati che corrispondono alla formola $C_{15}H_{20}O_2$:

Gr. 0,2698 di sostanza diedero gr. 0,7664 di CO_2 e gr. 0,2101 di H_2O.

	calcolato	trovato
C	77,58	77,47
H	8,62	8,65

È pochissimo solubile nell'acqua, molto invece nell' alcool, nell'etere, nel benzolo, nell' acido acetico e negli altri solventi ordinarii. È solubilissimo a freddo nelle soluzioni degli idrati e carbonati alcalini dalle quali non viene precipitato dall'anidride carbonica.

Per la quale proprietà si differenzia dagli acidi santinici e bi-

idrosantinici, i quali, com'è noto, vengono spostati dall'anidride carbonica dalle loro soluzioni alcaline.

L'acido iposantonoso è attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

Gr. 3,8612 di sostanza sciolti nell'alcool assoluto al volume di 100 $cm.^3$ diedero, con un tubo lungo mm. 220, una deviazione a destra di $6^0,45$ ($t = 28^0$), da cui, per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha)_D = + 75,95 \quad (^1)$$

il quale è vicino a quello dell'acido destrosantonoso determinato da Cannizzaro e Carnelutti ([1]) e da Andreocci ([2]) che trovò

$$[\alpha]_D = + 79,4.$$

Una soluzione neutra del sale ammonico diede le seguenti reazioni:

$BaCl_2$ precipitato bianco cristallino solubile a caldo.

$SrCl_2$, " " voluminoso idem.

$CaCl_2$, idem cristallizza facilmente col raffreddamento.

$MgSO_4$	precipitato bianco volum. solubile a caldo.
$MnSO_4$	
$ZnSO_4$	
$CdCl_2$	
Acetato di piombo	
Cloruro mercurico	

$NiSO_4$, precipitato poco solubile a caldo.

$CaSO_4$, precipitato verde insolubile nell'acqua calda.

Per questo comportamento coi varj sali, l'acido iposantonoso si avvicina di più all'acido santinico che all'acido santonoso.

Sale di bario. — È caratteristico il sale di bario. Se in una soluzione calda di idrato di bario si aggiunge l'acido a poco per volta sino a saturazione, e si filtra subito, col raffreddamento si separa l'iposantonito di bario in begli aghetti bianchi setacei.

([1]) Gazz. chim. Ital. Vol. XII, p. 393.
([2]) Idem Vol. XXV, p. 486.

Una determinazione di bario di questo sale cristallizzato condusse alla formola :

$$[C_{15}H_{19}O_2]Ba . 2H_2O.$$

Infatti :

Gr. 0,4765 di sale, seccato dapprima fra carta bibula e poi nel vuoto sull'acido solforico, scaldato sino a peso costante a 130°, subisce la perdita in peso di gr. 0,0279.

	calcolato per $2H_2O$	trovato
Gr.	0,0271	0,0279

Si determinò il bario sotto forma di solfato :

Gr. 0,04765 di sale idrato diedero gr. 0,1745 di solfato di bario.

	calcolato per $[C_{15}H_{19}O_2]_2Ba + 2H_2O$	trovato
Ba %	21,57	21,53

Sale di argento. — Il sale di bario, purificato mediante cristallizzazione, fu disciolto nell'acqua calda e trattato con soluzione di nitrato di argento; si separò il santonito di argento, che da fioccoso a poco a poco assunse un aspetto granulare. Resiste all'azione della luce e può essiccarsi a 100° senza che subisca alterazione di sorta.

Così seccato, fu sottoposto all'analisi :

Gr. 0,3898 di sale diedero nella calcinazione gr. 0,1234 d'argento.

Gr. 0,4388 di sale diedero gr. 0,8515 di CO_2 e gr. 0,2210 di H_2O.

Da cui per 100 si ha :

	calcolato per $C_{15}H_{19}O_2Ag$	trovato
Ag	31,85	31,65
C	53,09	52,92
H	5,60	5,74

Etere metilico. — Si ottenne facendo agire direttamente il joduro di metile sul sale di argento seccato a 100° : si ebbe un leggiero sviluppo si calore. Si completò la reazione riscaldando per circa un'ora in apparecchio a ricadere. Dopo avere distillato il joduro

di metile eccedente, si trattò il residuo a varie riprese con etere, e si ebbe un residuo sciropposo che, lasciato a sè durante una notte, si trasformò in una massa di grossi cristalli prismatici. Ridisciolto nell'alcool metilico caldo, si separò l'iposantonito metilico in bei cristalli lucenti che seccati nel vuoto si fondevano costantemente a 43° senza decomposizione in un liquido senza colore.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2828 di sostanza diedero gr. 0,8107 di CO_2 e gr. 0,2354 di H_2O.

Donde si ha per 100:

	calcolato per $C_{14}H_{19}CO . CH_3$	trovato
C	78,04	78,18
H	8,93	9,24

Insolubile nell'acqua, solubile invece nei solventi organici ordinarii.

È attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

Gr. 3,4748 di etere metilico sciolti nell'alcool assoluto al volume di 100 cm.³ diedero, con un tubo lungo mm. 220, una deviazione a destra di 6°,05 (t = 28°) da cui si calcolò per la riga gialla del sodio, il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 79,14.$$

Le proprietà di questo etere metilico sono, secondo me, interessanti, perchè il punto di fusione dell' acido iposantonoso è eguale a quello dell'acido bi-idrosantinico inattivo descritto da Gucci e da me [1] ed ottenuto per azione degli acidi cloridrico e jodidrico sulle iposantonine. M'era sorto il dubbio che nelle condizioni in cui mi era posto per la preparazione dell'acido iposantonoso, non l'idrogeno nascente, ma l'acido cloridrico avesse potuto determinare l'apertura del legame lattonico. È vero che l'acido iposantonoso è attivo alla luce polarizzata ed il biidrosantonico invece, con molta probabilità, sarà un composto racemico, ma ciò non ostante ho voluto preparare l' etere metilico di quest' acido per stabilire quelle

(¹) Loco citato.

differenze più rilevanti. E fra queste basta citare che quest'etere, preparato con metodo identico all'altro, si presenta sotto forma di una massa sciropposa trasparente, la quale, dopo moltissimo tempo e sottoposta a varii trattamenti, non diede mai alcun indizio di cristallizzazione.

Decomposizione dell'acido iposantonoso con idrato potassico.

Gr. 5 di acido si sciolgono nel doppio peso di idrato potassico sciolto nella più piccola quantità d'acqua. Si evapora l'eccesso di questa su bagno maria sino alla formazione di una poltiglia costituita tutta da minutissimi cristallini. Il tutto è introdotto in palloncino tubulato connesso con relativo piccolo refrigerante e collettore, il quale è in comunicazione con una pompa a mercurio per praticare il vuoto nell'apparecchio.

Estratta l'aria, s'incomincia dal riscaldare il palloncino su bagno maria e, terminata la distillazione dell'acqua si riscalda dapprima su bagno di paraffina sino a 200° e poscia su bagno metallico di stagno e piombo sino a circa 300°.

Già verso 200° incomincia a distillare un olio senza colore che va a galleggiare sull'acqua raccolta nel collettore; ma man mano che s'innalza la temperatura e precisamente verso 280° insieme all'olio, si svolge idrogeno che viene raccolto in apposite campanelle. Il riscaldamento si protrae sino alla graduale cessazione dello sviluppo del gas. S'innalza allora la temperatura sino a 300° o 350° e si rifà il vuoto: si ottiene così nuova quantità di olio.

A distillazione finita, il residuo del palloncino ripreso con acqua, acidificato con acido solforico e filtrato per separare la porzione carbonosa, viene sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, finchè il distillato non presenta più reazione acida. Questo, reso alcalino con barite pura viene messo ad evaporare su bagno maria fino a secchezza; poi si riprende con acqua e si torna ad evaporare sino a secchezza in capsula di porcellana tarata.

Si ottengono così da 5 grammi di acido iposantonoso gr. 2,86 di propionato di bario, invece del peso teorico di gr. 3,07.

La soluzione acquosa di questo sale trattata con soluzione di nitrato d'argento, diede il propionato d'argento che raccolto su filtro, lavato e seccato a 100°, fu sottoposto all'analisi.

Gr. 0,1299 di sale diedero gr. 0,2559 di argento.

Gr. 0,528 di sale diedero gr. 0,3846 di CO_2 e gr. 0,1344 di H_2O.

Donde per cento :

	trovato	calcolato per $C_3H_5O_2 . Ag$
C	19,86	19,88
H	2,82	2,76
Ag	59,52	59,66
O	—	17,68
		99,98

Oltre che per l'analisi, l'acido propionico fu constatato pure per mezzo dei suoi caratteri distintivi.

Che il gas raccolto fosse dell'idrogeno, si potè dimostrare, sia per la sua proprietà di bruciare con fiamma quasi senza colore, sia per il risultato dell'analisi endiometrica. Infatti il volume dell'ossigeno consumato nell'eudiometro eguagliava la metà del volume dell'idrogeno scomparso.

In quanto all' olio, per averne una certa quantità e studiarne bene le sue proprietà, dovetti procedere a parecchie distillazioni secche. Ebbi così occasione di osservare che se talvolta variava il volume dell' idrogeno, la qual cosa dipende dalla temperatura cui si sottopone il sale potassico, non varia che di pochissimo il rendimento dell'acido propion co.

Estratto con etere tutto l' olio raccolto, si rese anidra la soluzione eterea con cloruro di calcio fuso : distillato l' etere, rimase l' idrocarburo che si lasciò ancora per un giorno a contatto con cloruro di calcio fuso da recente, si distillò sul sodio. La sostanza passò tutta fra 255-260°.

Quantunque fossi convinto che essa risultasse dalla miscela dei due idrocarburi di idrodimetil e dimetil-naftalina, pure volli sottoporla all' analisi elementare. Ne ottenni i seguenti risultati :

Gr. 0,2753 di sostanza diedero gr. 0,9262 di CO_2 e gr. 0,2054 di H_2O.

Da cui si ha per cento parti :

	calcolato per		trovato
	$C_{12}H_{12}$	$C_{12}H_{14}$	
C	92,30	91,13	91,75
H	7,69	8,86	8,28

I quali dati coincidono benissimo con quelli forniti dalla media dei due idrocarburi, cioè :

C	91,71
H	8,28

Per eliminare i due atomi di idrogeno aggiunti della biidrodimetil-naftalina, aggiunsi jodio polverizzato alla miscela degli idrocarburi e scaldai gradatamente.

Si ebbe così uno sviluppo regolare di acido jodidrico.

Continuai ad aggiungere jodio finchè cessando lo sviluppo d'acido jodidrico, cominciò a separarsi una materia carbonosa. Si agitò allora l'olio con soluzione concentrata di idrato potassico, si lavò reiterate volte con acqua e si estrasse coll' etere. Il soluto etereo seccato con $CaCl_2$ e distillato sul sodio a pressione ordinaria (759), passò tutto alla temperatura di 265-266^0 senza decomporsi.

Sottoposto all'analisi fornì dati che condussero alla formola $C_{12}H_{12}$.

Infatti :

G. 0,3160 di sostanza diedero gr. 1,0692 di CO_2 e gr. 0,2203 di H_2O.

Donde per cento si ha :

	calcolato per $C_{12}H_{12}$	trovato
C	92,30	92,27
H	7,69	7,47

A maggior prova che l'idrocarburo così ottenuto non è che della dimetil-naftalina, ne preparai il picrato il cui punto di fusione, in questo caso, com'è noto, è caratteristico.

A tal uopo alla dimetil-naftalina sciolta nell' egual volume di alcool assoluto, si versò della soluzione alcoolica concentrata di acido picrico : si ebbe un precipitato giallo arancio che raccolto, lavato con poco alcool e cristallizzato, fonde a 139-140^0.

Essiccato nel vuoto sull' acido solforico sino a peso costante, diede all'analisi i seguenti risultati concordanti colla formola

$$C_{12}H_{12} . C_6H_2(NO_2)_3 . OH .$$

Infatti :

Gr. 0,3080 di sostanza diedero : gr. 0,6335 di CO_2 e gr. 0,1090 di H_2O.

D'onde per cento si ha :

	calcolato per $C_{12}H_{12} . C_6H_2(NO_3)_3 . OH$	trovato
C	56,10	56,09
H	3,89	3,94

Dall'insieme dei risultati si può inferire quindi che dalla distillazione secca dell'iposantonito di potassio con eccesso di idrato potassico si ottiene una miscela di biidro-dimetil-naftalina e dimetil-naftalina ; la quale miscela, trattata con jodio, fornisce solamente quest'ultimo idrocarburo che, per le sue proprietà, deve ritenersi identico tanto con quello ottenuto per azione dello zinco in polvere, in corrente d'idrogeno, sui vapori del dimetil-naftolo, dell'acido santonoso e della santonina ([1]) quanto dal biidrodimetilnaftolo mediante il pentasolfuro di fosforo ([2]) e dalla dimetilnafitilammina ([3]).

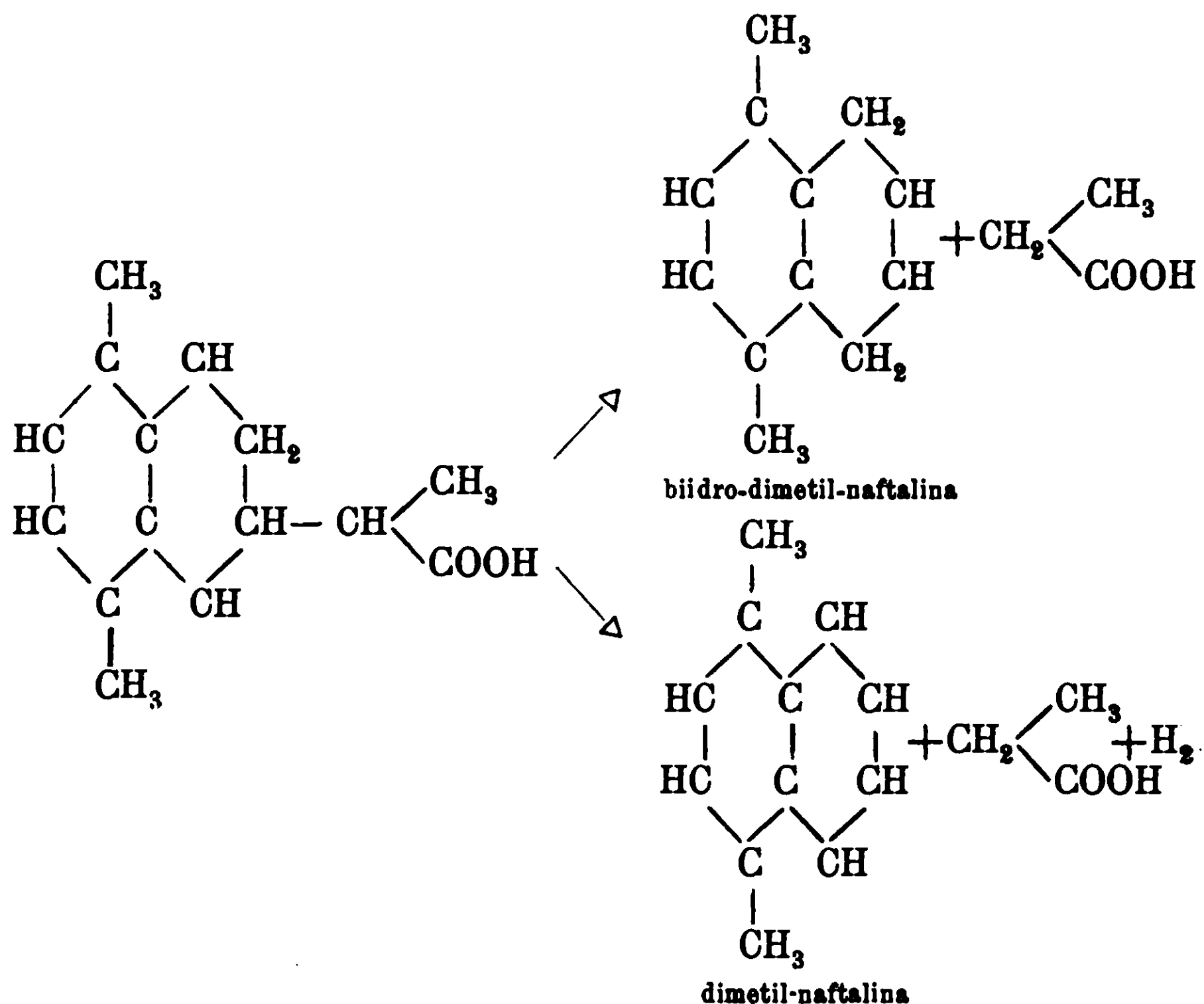
Si ottiene inoltre acido propionico nella quantità quasi teoretica, e dell'idrogeno il cui volume varia col grado della temperatura, ma relativo sempre alla quantità di dimetil-naftalina che si genera.

([1]) Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital. Anno XXII, pag. 140.

([2]) Cannizzaro idem, Anno XXIII, pag. 893.

([3]) Cannizzaro ed Andreocci, Idem, Anno XXVI, pag. 18.

Talchè possiamo rappresentare questa decomposizione coi seguenti schemi:

```
                                          CH3
                                          |
                                          C    CH2
                                        /   \ /   \
                                      HC     C     CH          CH3
                                      |      |     |  + CH2 <
     CH3                              HC     C     CH          COOH
     |                                  \   / \   /
     C    CH                              C    CH2
   /   \ /   \                   ↗        |
 HC     C     CH2                        CH3
 |      |     |          CH3          biidro-dimetil-naftalina
 HC     C     CH — CH <
   \   / \   /           COOH            CH3
     C    CH                    ↘        |
     |                                   C    CH
     CH3                               /   \ /   \
                                     HC     C     CH          CH3
                                     |      |     |  + CH2 <       + H2
                                     HC     C     CH          COOH
                                       \   / \   /
                                         C    CH
                                         |
                                         CH3
                                      dimetil-naftalina
```

La quale decomposizione, secondo me, dimostra all'evidenza che tutto quanto Klein suppone sul modo di decomporsi dell'acido santonoso non ha ragione di esistere, e tutti i fatti esposti fin qui corroborano e confermano le interpotrazioni date fin dal principio dal prof. Cannizzaro sulla genesi del dimetii-naftolo.

Infatti, se la supposizione di Klein fosse vera, anche nel caso dell'acido iposantonoso l'idrato potassico dovrebbe avere un'azione idratante e si dovrebbe pervenire alla formazione del dimetii-naftolo, nel mentre che, come ho dimostrato, non si perviene che alla bi-idro-dimetil-naftalina e dimetil-naftalina.

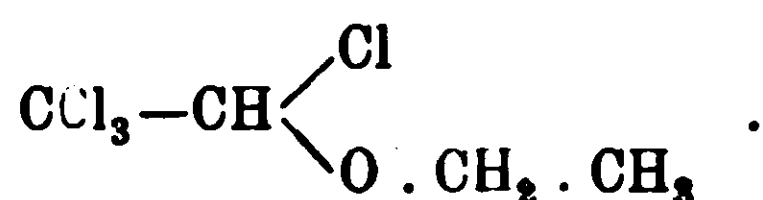
Catania, Agosto 1896.

Azione degli alcooli sull'etere tetraclorurato;

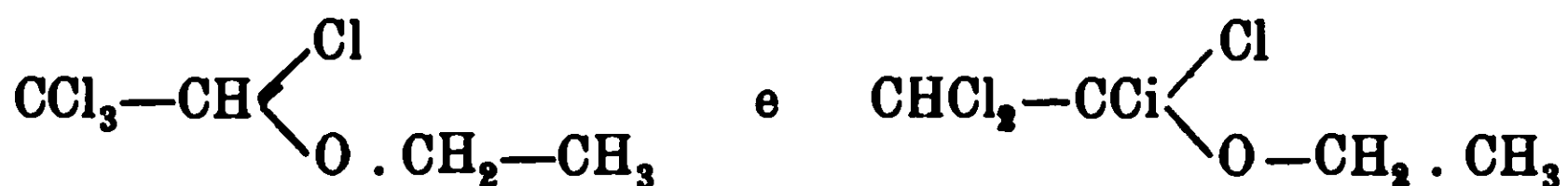
di A. PERGAMI.

(*Giunta il 9 settembre 1896*).

Quando ancora si discuteva sulla natura chimica del cloralio Henry [1] nel 1871 facendo reagire sull'alcoolato di cloral il pentacloruro di fosforo ottenne l'etere tetraclorurato

$$CCl_3-CH\begin{cases}Cl\\O.CH_2.CH_3\end{cases}.$$

Dall'esistenza e dal modo di formazione di questo etere dedusse essere l' alcoolato veramente un composto e non un prodotto di addizione, giacchè, se vi mantenessero in esso la propria individualità l' alcool ed il cloral, non si potrebbe mai giungere ad un etere tetraclorurato. Concluse quindi essere anche il cloralio idrato veramente un composto dell'aldeide coll'acqua.

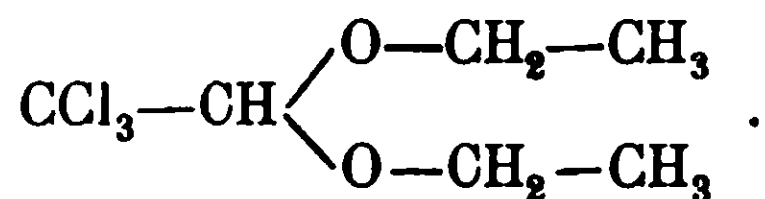
La cosa sembrò strana a molti chimici, specialmente perchè non si voleva ammettere che vi fossero composti stabili con due ossidrili uniti al medesimo atomo di carbonio e fra gli altri Oscar Jacobsen dicendo [2] " essere improbabile che questi composti potessero lavarsi e distillarsi " costrinse Henry a ripetere le sue esperienze con maggior cura e maggior quantità di sostanza. Infatti Jacobsen osservava che questo etere sarebbe stato identico a quello preparato da Malaguti per l'azione del cloro secco sull'etere secco all'azione dei raggi diretti del sole, che si decompone prima di bollire e sul quale non si sarebbero certo potuto fare le distillazioni delle quali parlava Henry. Ma questi, tornato a ripreparare il suo prodotto [3], ottenne i medesimi risultati e non restò più alcun dubbio sulla costituzione di esso. Fece poi egli notare che possono esservi due isomeri:

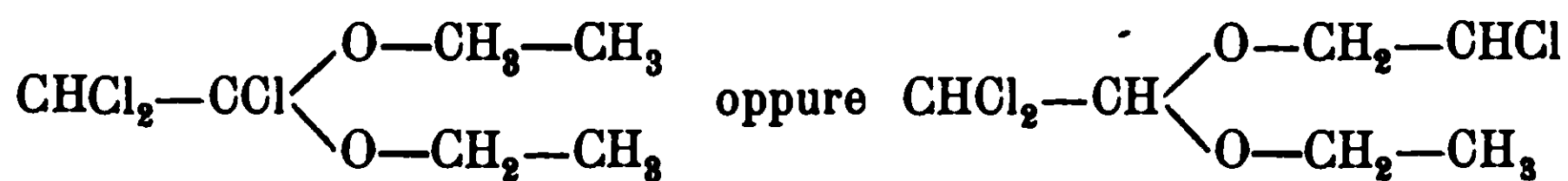
$$CCl_3-CH\begin{cases}Cl\\O.CH_2-CH_3\end{cases} \quad e \quad CHCl_2-CCl\begin{cases}Cl\\O-CH_2.CH_3\end{cases}$$

(1) Berichte 4, 101.
(2) Berichte 4, 215.
(3) Berichte 4, 435.

che il primo è indubbiamente quello che si ottiene dall' alcoolato di cloral, ed il secondo potrebbe essere quello di Malagurati ed ottenersi (anche insieme al suo isomero) nell'azione del cloro sull'etere, non essendovi fatti certi che parlino contro questa ipotesi.

L'etere tetracloruro di Henry si presta alla sintesi dei tricloroacetali. Lieben aveva ottenuto nell'azione del cloro sull' acido insieme all' acetale, al monocloro ed al bicloro, anche il tricloroacetale ma non allo stato puro (1).

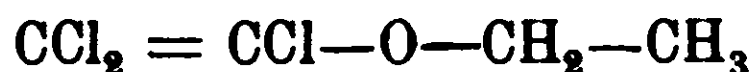
Wurtz e Vogt (2), riscaldando per più giorni l' etere tetraclorurato e l'alcool assoluto a bagno di acqua, ottennero con eliminazione di acido cloridrico il tricloroacetale, liquido oleoso che può distillarsi a pressione ordinaria. Games Paternò (3), che aveva ottenuto, nella preparazione del bicloroacetale per l'azione del cloro sull'alcool (4), come prodotto secondario una sostanza solida che aveva identificata per tricloroacetale volle ripetere queste esperienze di Wurtz e Vogt. Fece la reazione in tubi chiusi a bagno di acqua salata e potè confermare i risultati di questi chimici e determinare esattamente il punto di ebollizione di questo etere, cui spetta senza dubbio la formula:

$$CCl_3{-}CH\begin{cases} O{-}CH_2{-}CH_3 \\ O{-}CH_2{-}CH_3 \end{cases}.$$

Concluse che il tricloroacetale solido potrebbe essere:

$$CHCl_2{-}CCl\begin{cases} O{-}CH_8{-}CH_3 \\ O{-}CH_2{-}CH_8 \end{cases} \quad \text{oppure} \quad CHCl_2{-}CH\begin{cases} O{-}CH_2{-}CHCl \\ O{-}CH_2{-}CH_3 \end{cases}$$

La difficoltà di prepararne una quantità sufficiente gli ha impedita la identificazione dei prodotti di decomposizione che si hanno riscaldandolo con acido solforico e che toglierebbero ogni dubbio. Il tricloroacetale liquido si può anche ottenere usando la potassa alcoolica concentrata, oppure l'alcoolato sodico: ma la reazione in

(1) Annalen 104, 114.
(2) Jar. ber. 1872, 488
(3) Gazz. chim. ital. II, pag. 833.
(4) Compt. R. T. LXVII, 785.

questi casi è meno netta, come potè constatare lo stesso Paternò (loc. cit.). Egli osservò anche che se la potassa è diluita (circa 10 %) si ottiene l'etere tricloroetilvinilico:

$$CCl_2 = CCl—O—CH_2—CH_3$$

che può addizionare due atomi di bromo.

Da allora in poi solamente Magnanimi [1] preparò il tricloroacetaletilmetilico e bimetilico, seguendo le prescrizioni di Paternò.

Ho voluto anche io contribuire alla conoscenza di questa serie di sostanze, ottenendo e studiando altri omologhi non ancora conosciuti, ed in ispecial modo interessandomi di osservare se gli alcooli secondari e terziari, che mai furono adoperati per preparare cloroacetali, si comportassero analogamente ai primari.

Cominciai dal prepararmi una abbondante quantità di etere tetraclorurato e, seguendo le norme di Henry, ottenni un buon rendimento, avendo però la cura di ridistillarlo sempre ogni volta me ne dovevo servire nelle singole operazioni.

Volli per maggior sicurezza farmi anche una determinazione di cloro.

Gr. 0,3397 di sostanza (seguendo il metodo di Carius) hanno dato gr. 0,9161 di AgCl.

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_4H_6OCl_4$
66,70	66,95

Trovai per punto di ebollizione (corretto) alla pressione (ridotta a 0°) di mm. 756,9, 189°,9, mentre Paternò ha trovato 189°,7 alla pressione di mm. 757,6.

Tricloroacetaletilisobutilico.

Feci reagire in tubi chiusi quantità equimolecolari di alcool isobutilico primario e di etere tetraclorurato, ambi e due purissimi. Per la formazione di questo acetale riuscirono vani i tentativi fatti nelle condizioni descritte per gli altri da Paternò prima e Magna-

[1] Gazz. chim. ital. XVI, pag. 380.

nimi poi, però la reazione avviene con sviluppo di acido cloridrico; scaldando in tubi chiusi a 200-210° per tre ore circa. Il prodotto si purifica distillando in corrente di vapor d'acqua dove passa con facilità. Il distillato venne agitato con etere: la soluzione eterea, seccata su cloruro di calcio e filtrata, per distillazione del solvente, lasciò un olio incoloro che passa quasi tutto fra 224 e 229° dando un leggerissimo residuo carbonioso. Bolle a 229°,31 alla pressione di mm. 752,72.

È un olio incoloro, limpidissimo, mobile di odore etereo speciale, che intacca la carta come le sostanze grasse. È insolubile negli alcali, solubilissimo in acido acetico, cloroformio, benzol, toluol, acetato di etile ed in quasi tutti gli ordinari solventi.

La sua densità a 22° è 1,186.

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione acetica ha dato il seguente risultato:

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	calcolato
2,037	2°,32	248	
3,812	0 ,58	251	249,5
7,549	1 ,08	272	

Analizzato ottenni i seguenti risultati:

I. gr. 0,2860 di sostanza dettero gr. 0,3948 di CO_2 e gr. 0,1572 di H_2O.

II. gr. 0,3872 di sostanza dettero gr. 0,5392 di CO_2 e gr. 0,2190 di H_2O.

III. gr. 0,3887 di sostanza dettero gr. 0,5441 di CO_2 e gr. 0,2203 di H_2O.

IV. gr. 0,3462 di sostanza dettero gr. 0,5900 di AgCl.

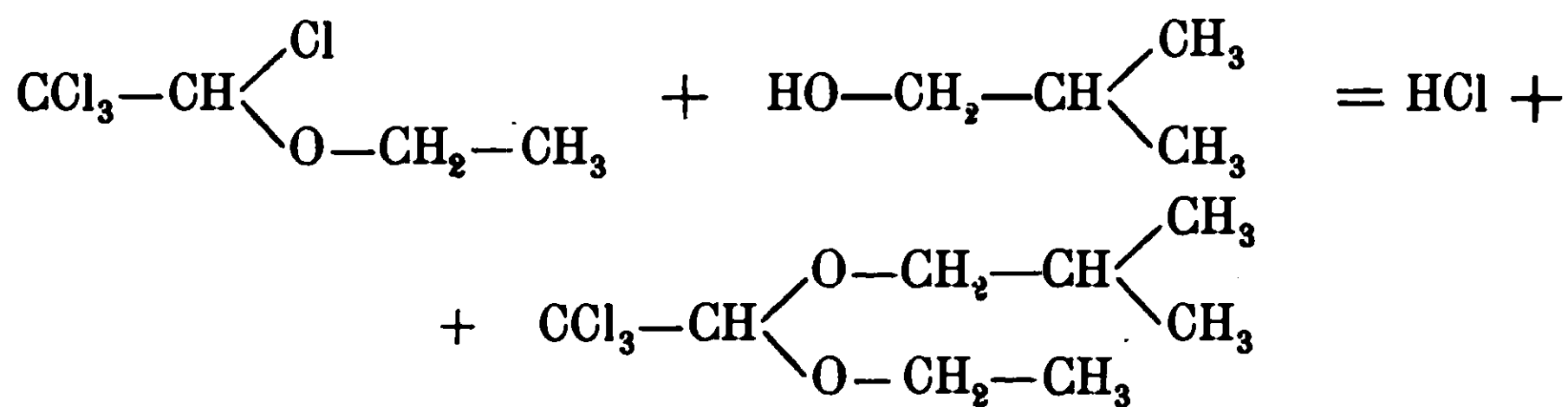
V. gr. 0,2518 di sostanza dettero gr. 0,4348 di AgCl.

Cioè su 100 parti:

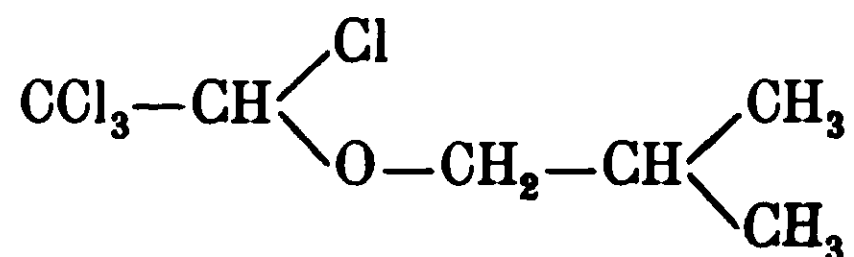
	trovato					calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_8H_{13}O_2Cl_2$
C	37,65	87,99	38,17	—	—	38,48
H	6,10	6,28	6,29	—	—	6,01
Cl	—	—	—	42,15	42,69	42,68

Il composto adunque è, senza dubbio, il tricloroacetaletilisobutilico formatosi secondo la seguente equazione:

$$CCl_3-CH\begin{cases}Cl\\O-CH_2-CH_3\end{cases} + HO-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} = HCl +$$

$$+ \quad CCl_3-CH\begin{cases}O-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\O-CH_2-CH_3\end{cases}$$

Tricloroacetaldiisobutilico.

Cercai poi di ottenere il tricloroacetale coi due radicali dell'alcool isobutilico primario e dovetti quindi prima procurarmi l'etere tetraclorurato:

$$CCl_3-CH\begin{cases}Cl\\O-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

non ancora preparato.

Etere tetraclorurato etilisobutilico. — Il cloralio anidro, unito ad una quantità di isopropilcarbinol corrispondente al suo peso molecolare, dà con sviluppo di calore l'isobutilato di cloralio che non cristallizza alla temperatura ordinaria come l'etilato e che bolle circa a 130°. Lo trattai oon la quantità necessaria di pentacloruro di fosforo in un grande pallone con apparecchio a ricadere. Finita la reazione, trattai con acqua ed ebbi un olio pesante che dopo un po' di tempo si depose totalmente in fondo al pallone. Separatolo, lo neutralizzai con carbonato sodico e lo lavai abbondantemente con acqua. Seccato su cloruro di calcio distilla quasi tutto senza nessuna decomposizione fra 208-215° e costituisce un liquido rifrangente e limpidissimo, purchè si eviti l'umidità che lo rende subito opalescente. Ha l'odore canforico simile a quello dell'etere tetraclorurato di Henry. Bolle a 215°,16 alla pressione di mm. 761,89.

La sua densità è

a 0°	1,332
a 27°	1,324

Le altre sue proprietà sono quelle del suo omologo.

La determinazione del peso molecolare, usando pure come solvente l'acido acetico ha dato:

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	calcolato
—	—		—
2,886	0°,51	220	
4,758	0 ,82	226	240
7,537	1 ,18	249	

Per assicurarmi che il prodotto fosse l'etere etilisobutilico tetraclorurato volli farne l'analisi ed i risultati me lo hanno confermato. Infatti:

Gr. 0,3753 di sostanza dettero gr. 0,8950 di AgCl.

Gr. 0,2810 di sostanza dettero gr. 0,3075 di CO_2 e gr. 0,1098 di H_2O.

Ossia in cento parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_6H_{10}OCl_4$
C	29,83	—	30,00
H	4,34	—	4,17
Cl	—	58,99	59,16

Feci reagire a 200-210° in tubi chiusi per tre o quattro ore circa quantità equimoleeolari di questo etere e di alcool isobutilico primario. La reazione avviene con sviluppo di acido cloridrico. Lavai, distillai in corrente di vapore etc.

Rettificando passa quasi tutto fra 237-242°, ma la massima parte a 238° (a termometro fuori dei vapori).

Bolle a 241°,75 alla pressione di mm. 759,67.

La sua densità è

a 0°	1,139
a 26°	1,133

Per l'aspetto l'odore e le altre sue proprietà si rassomiglia al primo da me preparato.

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	calcolato
—	—		—
1,706	0°,29	229	
3,247	0 ,53	239	277,5
5,744	0 ,84	266	

Analizzato ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,2997 di sostanza dettero gr. 0,4624 di AgCl.

II. gr. 0,3582 di sostanza dettero gr. 0,5609 di AgCl.

III. gr. 0,3204 di sostanza dettero gr. 0,5060 di CO_2 e gr. 0,2007 di H_2O.

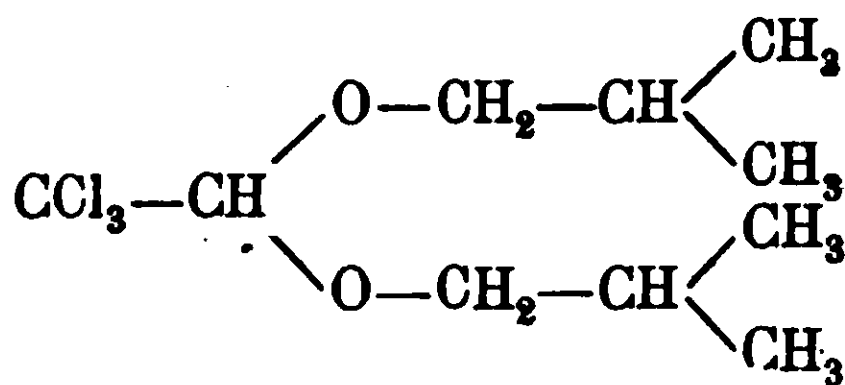
IV. gr. 0,2535 di sostanza dettero gr. 0,3985 di CO_2 e gr. 0,1614 di H_2O.

V. gr. 0,3325 di sostanza dettero gr. 0,5220 di CO_2 e gr. 0,2104 di H_2O.

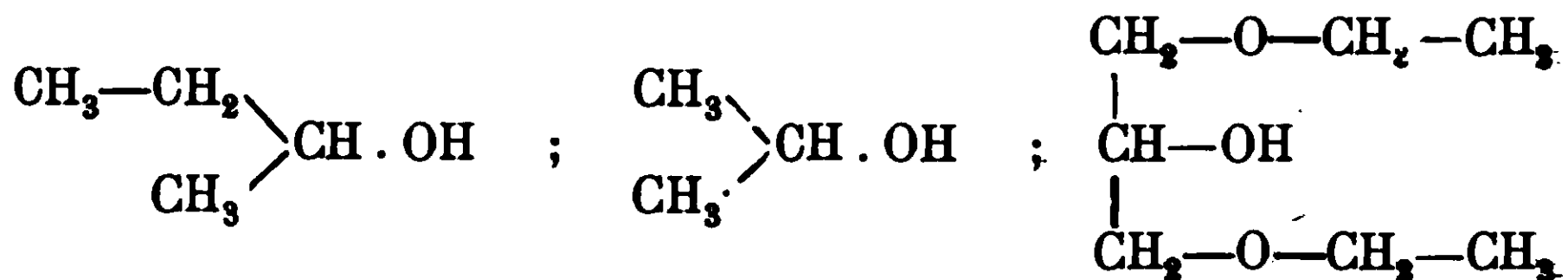
Ossia in 100 parti:

	trovato					calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_{10}H_{19}O_2Cl_3$
C	—	—	42,81	42,87	43,07	43,24
H	—	—	7,02	7,08	6,96	6,84
Cl	38,72	38,17	—	—	—	38,38

A questo tricloroacetale spetta adunque la formula:

$$CCl_3-CH\begin{cases}O-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\\O-CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\end{cases}$$

Azione degli alcooli secondari sull'etere tetraclorurato.

Feci poi reagire sull'etere tetraclorurato gli alcooli secondari ed usai nelle mie prove l'isobutilico e l'etere bietilico della glicerina, cioè

$$\begin{matrix}CH_3-CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.OH \quad ; \quad \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.OH \quad ; \quad \begin{matrix}CH_2-O-CH_2-CH_3\\|\\CH-OH\\|\\CH_2-O-CH_2-CH_3\end{matrix}$$

In questo caso però lo studio si complica, perchè, come reazione principale avviene la istessa che danno gli alcooli primari, ma si hanno pure reazioni secondarie che impediscouo ottenere un buon

rendimento del prodotto che maggiormente ci interessa. Osserviamo i casi particolari:

1° L'alcool isobutilico secondario e l'etere tetraclorurato di Henry, ambedue purissimi e nelle solite proporzioni furono tenuti in tubi chiusi a circa 160° per tre o quattro ore. All'apertura di essi non si nota lo sviluppo dell'acido cloridrico, se ne ritrova solamente nelle acque di lavaggio. Distillando in corrente di vapore solamente una piccola porzione passa, il rimanente resta nel pallone in soluzione nell'acqua.

Dopo il solito trattamento con etere rettificando l'olio incoloro che resta una metà di esso distilla circa a 126°, l'altra metà fra 208-215°.

Fra queste due temperature non distillano che tracce di sostanza, per cui viene esclusa la possibilità che esista una quantità apprezzabile di etere tetraclorurato inalterato, il quale bolle a 189°.

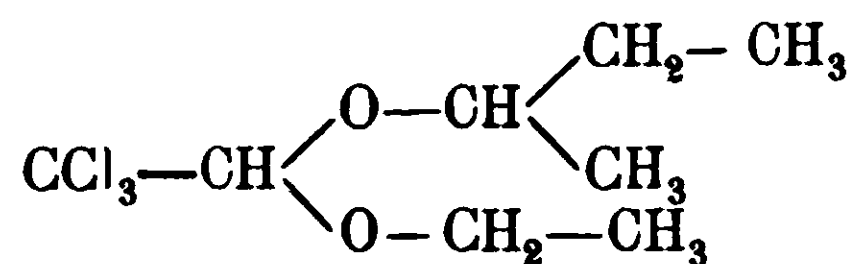
Per la poca quantità di sostanza non potei frazionare la porzione 208-215° che una sola volta e dovetti così su di essa fare una determinazione di cloro:

Gr. 0,2602 di sostanza dettero gr. 0,4573 di AgCl.

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_8H_{15}O_2Cl_3$
43,46	42,68

A questo acetale spetta adunque la formula:

$$CCl_3-CH\left\langle\begin{array}{l} O-CH\left\langle\begin{array}{l}CH_2-CH_3\\ CH_3\end{array}\right. \\ O-CH_2-CH_3\end{array}\right.$$

2° Un comportamento parallelo all'etilmetilcarbinol mi offrì l'alcool isopropilico (che mi preparai riducendo l'acetone).

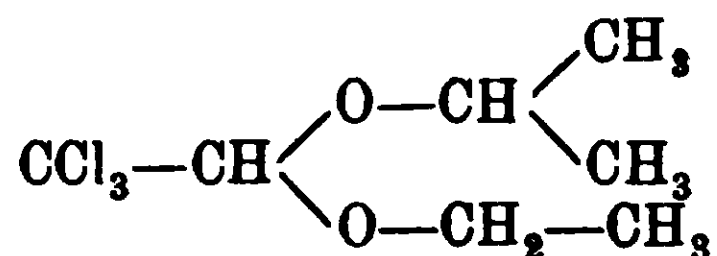
La porzione che ci interessa in questo caso distilla fra 198-204°.

Gr. 0,2629 di sostanza dettero gr. 0,4875 di AgCl.

Ossia in 100 parti:

trovato	calcolato per $C_7H_{13}O_2Cl_3$
45,83	45,22

A questo composto spetta la formula :

$$CCl_3-CH\begin{matrix} /O-CH\begin{matrix}/CH_3\\ \backslash CH_3\end{matrix} \\ \backslash O-CH_2-CH_3 \end{matrix}$$

3° Riuscì vano il mio tentativo coil' etere bietilico della glicerina. La reazione da principio sembra avvenga bene; ma il prodotto distillato in corrente di vapore non passa facilmente. Sottoposto ai soliti trattamenti per purificarlo e distillandolo si decompone. Solamente una piccola piccola porzione passa fra 269-271°, ma non potè essere purificata e frazionata. Anche a pressione ridotta si decompone.

Azione del trimetilcarbinol sull' etere tetraclorurato.

M'accadde in ultimo d'osssservare un caso abbastanza strano usando un alcool terziario quale l'isobutilico. Unii in tubi chiusi nelle solite proporzioni l'etere tetraclorurato ed il trimetilcarbinol. Anche qui provai prima a mettermi nelle condizioni nelle quali operarono Paternò e Magnanimi: bollendo quest' alcool a bassa temperatura come quelli che essi adoperarono, ma la reazione non avvenne; vidi invece che essa si era completata soltanto dopo che i tubi erano stati a 140-150° per tre o quattro ore. All'aprirli non si nota sviluppo dell'acido cloridrico, solo nelle acque di lavaggio del prodotto che si estrae dal tubo se ne riscontra una piccola traccia. Esso fu trattato come gli altri e frazionato. La massima parte di esso passa gradatamente fra 100 e 200°, solamente una piccola porzione bolle fra 201 e 206°. Per disporre di una certa quantità di questa frazione dovetti ripetere parecchie operazioni. Anche questo però è un olio che per l' odore e gli altri caratteri si assomiglia agli antecedenti.

Dirò subito che ho potuto riconoscere con sicurezza essere questo il tricloroacetale coi due radicali dell'alcool etilico studiato da Paternò.

Trovai per punto di ebollizione alla pressione di mm. 759,89, 205°,32, mentre Paternò aveva trovato 204°,8 alla pressione di mm. 758,7.

La determinazione della densità mi dà i seguenti risultati:

trorato		trovato da Paternò	
a 0^0	1,2700	a 0^0	1,2813
a 29^0	1,2628	a $22^0,2$	1,2655
a $99^0,82$	1,1772	a $99^0,96$	1,1617

La determinazione del peso molecolare (sempre in soluzione acetica) da:

concentrazione	abbassamento	peso molecolare trovato	calcolato per $C_6H_{11}O_2Cl_3$
1,898	$0^0,33$	224	
3,530	0 ,63	218	221,5
5,540	0 ,94	229	

Dall'analisi si ottiene:

I. gr. 0,2603 di sostanza dettero gr. 0,3039 di CO_2 e gr. 0,1390 di H_2O.

II. gr. 0,3042 di sostanza dettero gr. 0,3603 di CO_2 e gr. 0,1385 di H_2O.

III. gr. 0,2841 di sostanza dettero gr. 0,3366 di CO_2 e gr. 0,1316 di H_2O.

IV. gr. 0,3033 di sostanza dettero gr. 0,5945 di AgCl.

V. gr. 0,2941 di sostanza dettero gr. 0,5726 di AgCl.

Ossia in 100 parti:

	trovato					calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_6H_{11}O_2Cl_3$
C	31,83	32,29	32,31	—	—	32,52
H	5,93	5,06	5,15	—	—	4,96
Cl	—	—	—	48,50	48,16	48,05

Per ispiegarmi l'andamento di questa reazione cercai di analizzare anche i prodotti secondarii. A tal uopo preparai altri tubi e frazionai la sostanza senza distillarla in corrente di vapore. Le porzioni più abbondanti sono due: una che distilla tra 50 e 60^0, ed un'altra circa a 115^0 e che cristallizza alla temperatura dell'ambiente.

La prima non potè essere analizzata perchè non dà punto di ebullizione costante.

La seconda non è che alcoolato di cloral, il quale bolle a 116°. Una determinazione di cloro ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2100 di sostanza dettero gr. 0,4630 di AgCl.

Cioè su 100 parti:

trovato	calcolato per $C_4H_7O_2Cl_3$
54,52	55,04

La formazione di questo composto e del tricloroacetale coi due etili si può spiegare ammettendo che l'etere tetraclorurato in queste condizioni si sia decomposto. Sappiamo infatti che esso scaldato in tubi chiusi a 100° con acqua dà: cloralio, alcool ed acido cloridrico.

Il trimetilcarbinol, non combinandosi con l'etere tetraclorurato non fa che determinare, precisamente come l'acqua, la sua decomposizione. L'alcool che si forma in parte si combina al cloralio dando l'alcoolato ed in parte reagisce con l'etere tetraclorurato ancora inalterato dando luogo alla formazione del tricloroacetale, composto stabile, che, una volta formatosi, non si decompone tanto facilmente. Esso infatti resiste anche all'azione dell'acido cloridrico a 150° [1].

Dalla osservazione dei suesposti fatti credo di poter dedurre queste conseguenze:

1° Gli alcooli primari reagiscono con l'etere tetraclorurato eliminando acido cloridrico e dando il corrispondente tricloroacetale. Più gli alcooli sono superiori e più difficilmente avviene la reazione, chè mentre per l'alcool metilico ed etilico è sufficiente una temperatura di 100-110°, per alcooli superiori invece abbiamo constatato essere necessarie temperature più elevate. Il rendimento è quasi teoretico.

2° Gli alcooli secondari reagiscono meno nettamente con l'etere tetraclorurato, danno poco sviluppo di acido cloridrico e corrispondentemente poco tricloroacetale.

[1] Jacobsen, Berichte **15**, 603.

3° Gli alcooli terziari (a giudicare almeno dal trimetilcarbinol) non reagiscono con l'etere tetraclorurato. Essi non fanno che determinare, come fa l'acqua, la sua decomposizione in cloral alcool ed acido cloridrico [1].

Su un nuovo metodo di preparazione di alcune anidridi; memoria di G. ODDO e C. MANUELLI.

(*Giunta l' 11 settembre 1896*).

Sono descritti nella letteratura diversi processi per preparare le anidridi degli acidi mono e bibasici. Alcuni consistono nella eliminazione diretta di una molecola d'acqua relativamente da due o da una molecola di acido per l'azione dei disidratanti come l'anidride fosforica, il cloruro di acetile, l'anidride acetica, etc.

Questo processo di disidratazione ò non si compie, o con molta difficoltà e scarso rendimento negli acidi monobasici; per i bibasici dipende essenzialmente dalla distanza dei due carbossili tra di loro e dalla presenza di catene laterali unite agli atomi di carbonio intermedii. Così agli acidi nei quali i due carbossili sono in posizione 1 : 4, e i due atomi di carbonio intermedii portano idrogeno o meglio alcbili si riesce ad eliminare acqua anche per semplice riscaldamento.

Si conosce poi una serie di processi indiretti che vengono adoperati specialmente per gli acidi monobasici, come quello dell'azione sui sali dei cloruri degli acidi organici sieno questi preparati o si formino nella prima fase della reazione facendo agire sui sali il tricloruro o l'ossicloruro di fosforo ; l'azione dei cloruri acidi sui nitrati dei metalli pesanti, sui nitriti e così via.

In tutti questi processi però è degno di nota che si è avuto il maggiore scrupolo nel fare compire la reazione al riparo di qua-

[1] Nell'azione del trimetilcarbinol sull'etere tetraclorurato si può osservare, come trovandosi nel tubo chiuso insieme al cloral che si forma nella reazione, l'alcool primario (etilico) e terziario, solamente il primo dia l'alcoolato. Ciò mostra che gli alcooli terziari hanno un comportamento simile ai fenoli (che non si combinano col cloral) e si potrebbe provare sperimentalmente se, ed in quali condizioni si formi il prodotto di addizione del cloral coll'alcool terziario; ma la mancanza di tempo me lo ha impedito.

lunque traccia di umidità, impiegando quindi sali fusi, ed ove occorressero, solventi anidri.

Si conoscono tuttavia alcune anidridi di acidi bibasici abbastanza stabili rispetto all'acqua, basterà citare la ftalica e la canforica; e finalmente di alcuni acidi bibasici si conoscono gli eteri ed i sali, quando però si vogliono mettere in libertà gli acidi precipitano le anidridi. Ciò avviene in generale per gli acidi maleici bialchilati, come il dimetilmaleico o pirocinconico, il metiletilmaleico, il dietilmaleico o xeronico.

Avendo uno di noi [1] ottenuto dal mononitrile dell' acido canforico l' anidride corrispondente agitando a temperatura ordinaria per qualche minuto la soluzione acquosa e leggermente alcalina del sale potassico con la quantità calcolata di anidride acetica, abbiamo ricercato se questa reazione singolare poteva estendersi ad altri acidi.

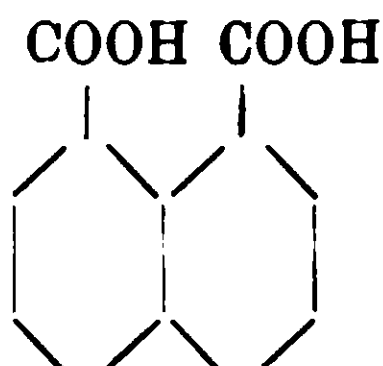
I risultati ai quali siamo arrivati, coi tentativi che finora abbiamo potuto eseguire, ci conducono ad ammettere che l'anidride acetica agisce sulle soluzioni acquose neutre o leggermente alcaline degli acidi in condizioni speciali, delle quali la fondamentale è la distanza o tra i due carbossili o tra un carbossile e l'atomo di carbonio che porta un altro radicale come —OH, $-NH_2$, ≡N.

Gli acidi bibabisi nei quali la distanza tra i due carbossili è 1-4 danno l' anidride e così dalla soluzione del sale sodico dell' acido o-ftalico leggermente alcalina per l'aggiunta della quantità calcolata di anidride acetica precipita dopo qualche istante di agitazione la quantità teorica di anidride ftalica; lo stesso avviene per l'acido succinico, mentre gli acidi ossalico, malonico, m-ftalico, p-ftalico precipitano inalterati od allo stato di sale.

Quando questi acidi bicarbossilici 1-4 contengono delle catene laterali si ottengono o no le anidridi secondo la natura della catena: se questa è un alchile l'anidride si forma, così l'acido metilsuccinico ci ha fornito l'anidride e con una certa maggior facilità del succinico; se è un radicale negativo gli acidi riprecipitano inalterati o allo stato di sale; questo fatto abbiamo constatato con gli acidi ossi, biossi, amidosuccinici, e, quello che è più notevole, col nitroortoftalico 1-2-3. Abbiamo tentato inoltre l'acido acetondicarbonico con risultato negativo.

[1] Gazz. chim. ital. 1896, I, pag. 405.

L' unica eccezione che abbiamo riscontrato finora è nell' acido naftalico

COOH COOH

il quale fornisce come lo ftalico quantitativamente e subito l'anidride. Questa eccezione però non è che apparente e basterà ricordare i lavori di Ekstrand sugli acidi nitronaftoici ([1]) e di Bamberger e Philip ([2]) sulla costituzione dell' acenaftene e dell' acido naftalico per conchiudere con questi chimici che i derivati α_1 $-\alpha_1$ della naftalina, o *periderivati*, secondo l'espressione di Bamberger, si comportano come i composti ortobisostituiti aromatici ([3]).

Tra gli acidi bicarbossilici di costituzione sconosciuta, l'unico che abbiamo finora sperimentato è il canforico: basta agitare un poco la soluzione acquosa neutra o leggermente alcalina del sale sodico con anidride acetica perchè precipiti subito e completamente l' anidride canforica.

Potrà da questo fatto argomentarsi che i carbossili stanno in posizione 1–4 ?

Una notevole conferma sulla influenza della distanza 1-4 nel comportamento della anidride acetica sulle soluzioni acquose neutre o leggermente alcaline dei sali l' abbiamo ottenuta studiando gli acidi monocarbossilici.

Gli acidi propionico, palmitico, benzoico, cinnamico, nitrobenzoici non danno l'anidride.

Dei tre acidi amminobenzoico l'o- ed il p- precipitano allo stato di acetati, il m–invece fornisce l'acetilderivato.

Similmente dei tre acidi ossibenzoici l' orto ed il para restano inalterati, mentre il meta dà anch'esso l'acetilderivato.

([1]) Berichte XVIII 2881.

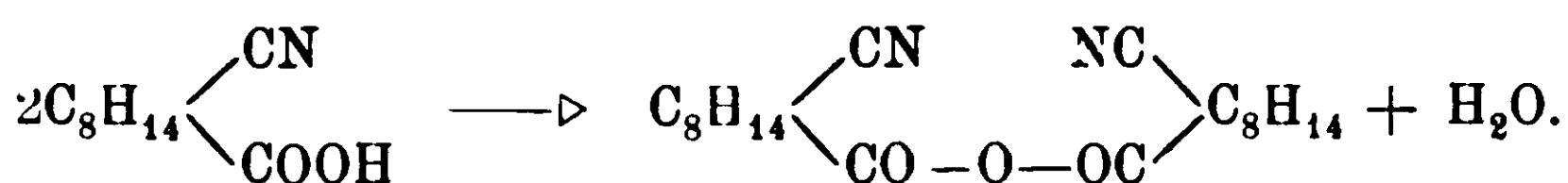
([2]) Berichte XX, 287.

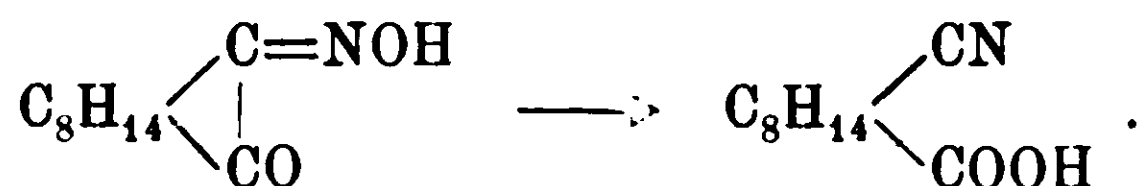
([3]) Bamberger (l. c.), pag. 241, nota 1ª) dice : Die Periderivate zeigen die Functionen der Ortoderivate in noch viel ausgeprägterem Maasse als diese selbst. Das ergibt in Vergleich der Peri-amidonaphtoësäure mit der Antranilsäure, der Naphtalsäure mit der Phtalsäure, der Naphtalintetracarbonsäure mit Piromellitsäure etc.

Dei cianobenzoici viceversa il meta resta inalterato e l'orto dà la ftalimide (l' acetilftalimide si idrolizza facilmente). Il para non l'abbiamo studiato.

Negli acidi amino e ossibenzoici la posizione 1-4 tra il carbossile ed il carbonio che porta l'altro radicale si ha appunto nella posizione meta, mentre nel cianobenzoico nella posizione *orto.*

Fra gli acidi di costituzione sconosciuta rammenteremo il monotrile dell' acido canforico che, come abbiamo detto precedentemente, fornisce con questo processo l'anidride

$$2C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOH\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown CO-O-OC\end{matrix}\!\!\begin{matrix}NC\diagdown \\ \diagup\end{matrix}C_8H_{14} + H_2O.$$

anche questo comportamento unito alla formazione dell' anidride canforica tenderebbe a dimostrare la posizione 1-4 dei due carbossili dell' acido canforico , e che quindi l' ossigeno chetonico della canfora si trova in un tetrametilene; così si spiegherebbe anche perchè questo nucleo appunto ha una grande tendenza ad aprirsi, come ha dimostrato recentemente uno di noi [1] che agitando la soluzione acquosa alcalina dell' isonitrosocanfora con anidride acetica ottenne il mononitrile dell'acido canforico

$$C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup C{=}NOH \\ \mid \\ \diagdown CO\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown COOH\end{matrix} .$$

Concludendo, dalle esperienze che abbiamo sino ad ora eseguite si potrebbe ricavare che l'azione della anidride acetica sulle soluzioni neutre o leggermente alcaline dei sali si svolge in funzione della distanza 1-4 degli atomi di carbonio, distanza che , come è noto, è quella che stereometricamente avvicina di più i radicali legati a tali atomi di carbonio.

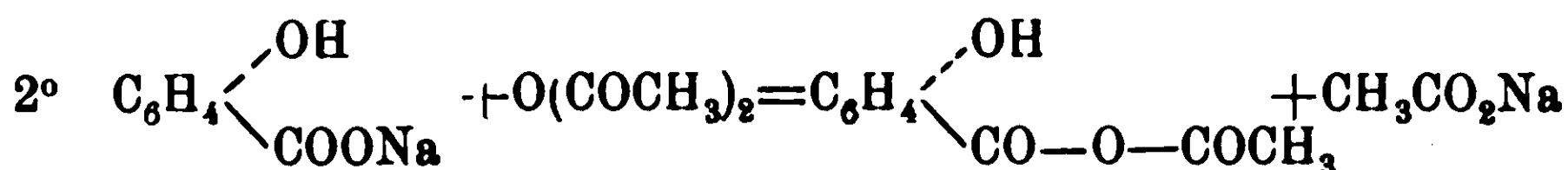
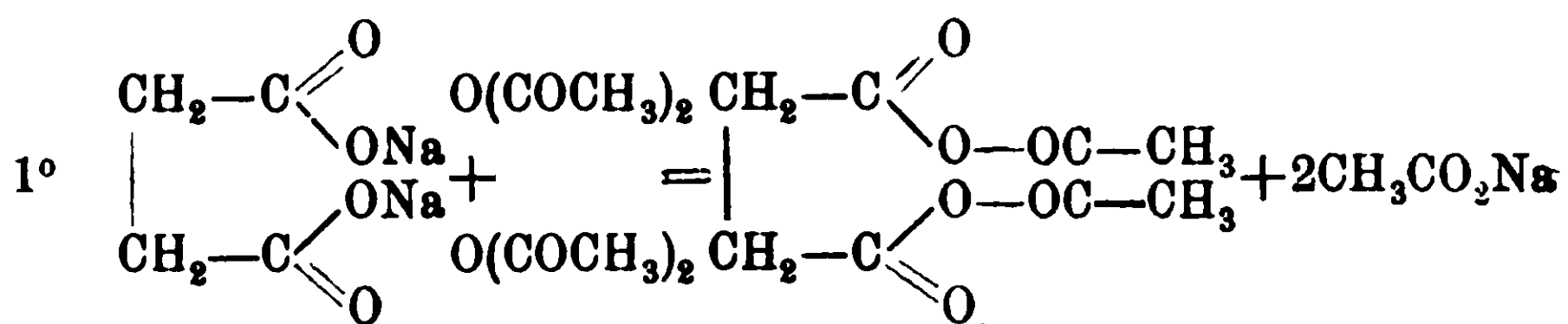
Occorrono però molte altre esperienze per dare a queste poche osservazioni il valore di una legge.

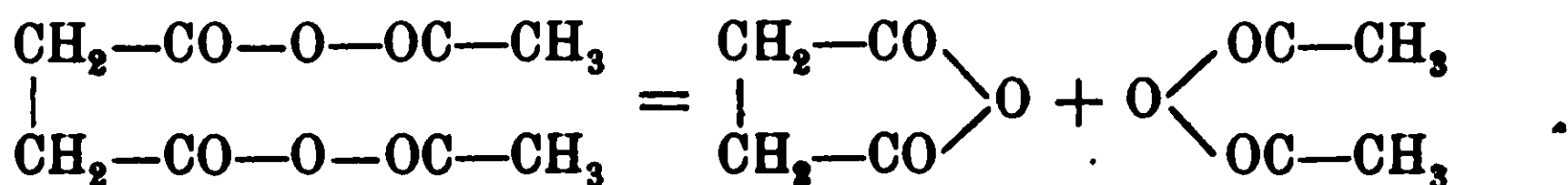
L'interpretazione dell'andamento del processo è molto semplice.

[1] Gazz. chim. ital. 1896, vol. I. pag. 406.

L'anidride acetica agendo sui sali forma le anidridi miste:

$$1^\circ \quad \begin{array}{l} CH_2-C{\diagup O \atop \diagdown ONa} \\ \quad | \\ CH_2-C{\diagup ONa \atop \diagdown O} \end{array} + \begin{array}{l} O(COCH_3)_2 \\ \\ O(COCH_3)_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-C{\diagup O \atop \diagdown O-OC-CH_3} \\ \quad | \\ CH_2-C{\diagup O-OC-CH_3 \atop \diagdown O} \end{array} + 2CH_3CO_2Na$$

$$2^\circ \quad C_6H_4{\diagup OH \atop \diagdown COONa} + O(COCH_3)_2 = C_6H_4{\diagup OH \atop \diagdown CO-O-COCH_3} + CH_3CO_2Na$$

Le anidridi miste però sono instabili, come ha recentemente dimostrato Rousset [1] e si decompongono nelle due anidridi semplici:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO-O-OC-CH_3 \\ \quad | \\ CH_2-CO-O-OC-CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CO \diagdown \\ \quad | \qquad\quad\; O \\ CH_2-CO \diagup \end{array} + O{\diagup OC-CH_3 \atop \diagdown OC-CH_3}$$

se queste hanno, come nel caso in cui i carbossilici sono in posizione 1-4, la tendenza a formarsi; ovvero si trasformano nelle forme tautomere stabili che sono gli acetilderivati:

$$C_6H_4{\diagup OH \atop \diagdown CO-O-CO-CH_3} \longrightarrow C_6H_4{\diagup O-CO-CH_3 \atop \diagdown COOH}$$

se l'altro radicale per la vicinanza si presta a tale desmotropia. In tutti gli altri casi le anidridi miste, che molto probabilmente si formeranno sempre nella prima fase, si dissociano semplicemente idrolizzandosi.

La reazione l'abbiamo eseguita sempre su piccole quantità di acido (da 2 a 10 grammi) disciolto nella quantità calcolata o leggermente in eccesso di soluzione di idrato sodico concentrata; abbiamo aggiunta la quantità calcolata di anidride acetica e quindi agitato sino a farne quasi scomparire l'odore, se l'anidride che si formava era abbastanza stabile e si poteva separare per

(1) Bull. Soc. ch. III serie, XIII, 330.

filtrazione. Nei casi nei quali l'anidride formata si idratava facilmente l'abbiamo asportata subito con cloroformio. Il solvente e l'eccesso di anidride acetica venivano scacciati nel vuoto alla temperatura ordinaria lasciando a lungo il residuo su potassa e paraffina.

1° *Anidride succinica.*

Operando come si è detto sopra, dopo aver agitato pochi minuti in imbuto a rubinetto l'anidride acetica col sale sodico dell'acido (5 gr. di acido), e mantenendo il tutto freddo sotto un getto di acqua, si separano dei fiocchetti bianchi che però continuando ad agitare si ridisciolgono, ma che si asportano facilmente con cloroformio. La soluzione nel cloroformio filtrata diverse volte rapidamente su carta asciutta, e ridotta nel vuoto a piccolo volume, per l'aggiunta di etere anidro dà precipitato alquanto abbondante di anidride succinica in polvere cristallina bianca p. f. 119-120°. Disciolta in acqua cristallizza da questa l'acido primitivo fondente a 180°.

2° *Anidride dell'acido monometilsuccinico.*

Operando come per l'acido succinico si separano delle goccioline leggermente giallognole che sono asportate dal cloroformio. Scacciato nel vuoto questo e l'eccesso di anidride acetica che ancora non ha preso parte alla reazione, rimane un liquido denso che cristallizza solamente in miscuglio frigorifero, e cristallizzato fonde verso 30°; trattato con acqua ridà l'acido primitivo fondente a 110-112°.

3° *Anidride dell'acido ortoftalico.*

Aggiungendo alla soluzione del sale sodico neutra o leggermente alcalina la quantità calcolata di anidride acetica, basta agitare pochi istanti perchè si formi un abbondante precipitato bianco fioccoso che diventa tosto cristallino. Raccolto su filtro e lavato fonde a 128°. Il rendimento è pressochè teorico.

4° *Anidride dell'acido naftalico* $\alpha_1\ \alpha_1$.

La reazione avviene con la medesima facilità che per l'acido ortoftalico. Il precipito bianco abbondante che subito si forma raccolto e lavato con acqua, fonde a 226°. Da questo abbiamo riottenuto l'acido che verso 150° si decompone nuovamente in acqua e nell'anidride. Qui pure il rendimento è pressochè teorico.

5° *Anidride dell'acido canforico.*

La reazione si compie come per gli acidi ftalico e naftalico. Così in poco tempo si possono trasformare grandi quantità di acido in anidride canforica. Punto di fusione 222°.

Questo metodo di preparazione di anidridi si potrà impiegare per separare questi 3 acidi da miscugli complessi.

6° *Acetilderivato dell'acido m–ossibenzoico.*

Trattato il sale sodico con l'anidride acetica nel solito modo, agitando lungamente, il liquido diviene lattiginoso e l'etere ne estrae la parte oleosa formatasi. Scacciato il solvente e lasciando il residuo nel vuoto su potassa sino a che l'odore dell'anidride acetica è scomparso, si ha un prodotto oleoso che solidifica lentamente. Col cloroformio siamo riesciti a separarlo in due porzioni di cui l'una solubilissima e l'altra meno.

La porzione più solubile cristallizzata della benzina per aggiunta di ligroina fonde verso 125°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m–ossibenzoico.

All'analisi:

Gr. 0,3500 di sostanza hanno dato gr. 0,7750 di CO_2 e gr. 0,1449 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4\langle^{OCOCH_3}_{COOH}$
C	60,40	60,00
H	4,60	4,44

La porzione meno solubile è costituita da acido inalterato, che cristallizzato dall'acqua fonde a 200°.

7° *Acetilderivato dell'acido m-amidobenzoico.*

Dopo pochi minuti di agitazione si ha un precipitato abbondante bianco che raccolto su filtro, lavato bene e seccato fonde verso 250°. Se non si agita sino a che più non si senta l'odore dell'anidride acetica il liquido filtrato continua lentamente a separare dei cristalli fondenti pure verso 250°.

Il prodotto sciolto in alcool assoluto e precipitato con ligroina oppure cristallizzato dall'alcool assoluto o dall'acqua fonde a 250°, punto di fusione dell'acetilderivato dell'acido m-amidobenzoico.

All'analisi:

Gr. 0,1569 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto misurati a 20° e 758 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_4\langle^{NH-CO-CH_3}_{COOH}$
N	8,23	7,82

8° *Imide dell'acido ortoftalico dall'acido o-cianobenzoico.*

L'acido fu preparato col metodo di Sandmeyer e l'olio ottenuto disciolto negli alcali a freddo fu agitato con anidride acetica ed estratto con etere.

La soluzione eterea evaporata lascia un residuo cristallino che fuse a 225°, cristallizzato dall'acqua fuse a 227°. Il prodotto era quindi l'imide dell'acido o-ftalico.

Roma. Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1896.

Sull' applicazione dell' elettrolisi dei sali di rame nell' analisi quantitativa degli zuccheri;

di G. TARULLI.

(*Giunta il 15 settembre 1896*).

Tra i metodi ponderali nell' analisi degli zuccheri, il più seguito è quello di Soxhlet, perchè creduto il migliore. Gli altri, lo si sa bene, danno risultati incerti, sia per la manipolazione in se stessa, sia per i prodotti ultimi, che si portano alla bilancia. Soxhlet così si credè in diritto di studiare alcuni problemi, che i precedenti processi non avevano potuto risolvere.

Ma per quanto il suo processo sia migliore degli altri e per quanto sia universalmente accettato, offre alcuni inconvenienti, che sono causa di errore.

Così, il sottossido precipitato quando lo si va a filtrare nella colonnina di amianto, aderisce nelle sue ultime porzioni così fortemente alle pareti del vaso da non essere cosa facile rimuoverlo e metterlo nel tubo filtrato. La colonnina di amianto poi non costituisce un buon processo di filtrazione. Accade quasi sempre che l'ossidulo passa e se si cerca di evitare tale inconveniente facendo aderire più fortemente l' ovatta di amianto, allora neanche una forte aspirazione è capace di ottenere la filtrazione.

Il Formânek nel 1890 trovava pur esso che il processo di Soxhlet dava luogo ad errore: fra gli altri potè scoprire come durante la filtrazione del liquido di Fehling, l'asbesto sotto l'influenza del liquido alcalino, traeva combinazione con il rame.

Il merito maggiore di Soxhlet indubbiamente era quello di essere riuscito per mezzo della riduzione dell' ossidulo, ad avere un prodotto ultimo che dava garenzie maggiori di esattezza nella sua valutazione.

Il Formânek [1] ispirandosi al medesimo concetto tentò di risolvere l'interessante problema, ridisciogliendo l'ossidulo nell' acido nitrico e sottoponendo la soluzione ad uua corrente elettrica debolissima.

Successivamente il Ross [2] modificava leggermente il processo

(1) Formânek, " Zeitsehriff für Zucckerindustrie ", io Böhmen 1890.

(2) Von B. B. Boss, Chemiker - Zeitong, 1898.

di Formänek, ma pure esso eseguiva l'elettrolisi in liquore nitrico.

Ora a me è sembrato che il processo testè esposto non sia scevro di gravi errori. Si sa bene infatti come nell'applicazione dell'elettrolisi pel dosaggio del rame, questo metallo debba essere in soluzione solforica e non nitrica poichè, in quest'ultimo caso il rendimento è sempre inferiore al reale. A ciò devesi aggiungere come a me spessissimo sia occorso vedere la ridissoluzione completa del rame depositato dalle pareti del crogiolo, per un leggerissimo indebolimento della corrente.

Formânek, in vista di queste gravi perdite non dà un controllo sperimentale sulla quantità reale di rame depositato sul crogiolo, corrispondentemente all'ossidulo da cui proviene. Il problema quindi è lungi di essere risolto. Á me è sembrato eh' esso fosse dovuto essere ripreso a studiare, poichè nell'elettrolisi avendosi il processo migliore di valutazione del rame, per esso si sarebbe avuto un mezzo prezioso di analisi quantitativa degli zuccheri.

Io ho voluto così riprendere a studiare l' argomento ed ecco il mio piano di studio :

1° Sottoporre all'elettrolisi il liquore di Fehling, previamente titolato, dopo la filtrazione dell' ossidulo e dal rame risalire per differenza alla quantità di zucchero riduttore.

2° Sottoporre all'elettrolisi l' ossidulo di rame prima sovraossidato con acido nitrico e ridisciolto poi in acido solforico, e dalla quantità di rame depositato risalire allo zucchero riduttore.

3° Controllare con la somma delle due quantità di rame ottenuto, la bontà dei due processi.

Nell'applicazione del processo era mestieri potessi accertare anzitutto se eguali volumi di una soluzione di solfato di rame sottoposti successivamente all'elettrolisi davano una quantità di rame costante. Si preparò allora il liquore di Fehling così costituito :

a) gr. 34,64 di solfato di rame in 500 $cm.^3$ di acqua distillata.

b) gr. 173 di sale di Seignette in 470 $cm.^3$ di soluzione di soda p. s. 1,12 fino al volume di 500 $cm.^3$.

I due liquidi venivano presi a parità di volume al bisogno. Si poneva 5 $cm.^3$ della soluzione di solfato di rame nel crogiolo di platino e poi si faceva agire la corrente elettrica. Per impedire

durante l'operazione delle perdite provocate dalle projezioni della reazione, il crogiolo veniva coperto con due lastrine di vetro, che lasciano libero nella loro linea di unione un forellino per il passaggio della spirale di platino. L'uso di questi vetrini fu riconosciuto più pratico di quello dei vetrini di orologio comunemente usati, per la facilità con cui si eseguisce il lavaggio di essi alla fine dell'operazione. L'elettrolisi durava un tempo maggiore di quello creduto necessario dal Riche per esser certi che l'operazione fosse completa. Si adoperò due pile Grenet e qualche volta una Bunsen, modificata da Rumkorff. La pila termoelettrica, per quanto dia un risultato definitivo in un tempo più ristretto pure il quantitativo di rame è inferiore nelle stesse condizioni a quello avuto con le altre pile. Le pile Grenet agiscono con corrente costante per breve tempo. Dopo cinque o sei volte adoperate l'elettrolisi si compie in un tempo molto più lungo.

Ecco intanto i risultati avuti :

1°	elettrolisi	gr. 0,0853
2°	"	" 0,0842
3°	"	" 0,0840
4°	"	" 0,0856
5°	"	" 0,0836
6°	"	" 0,0866
7°	"	" 0,0880
	Media	gr. 0,0853

Questi numeri sono abbastanza d'accordo fra di loro e questa prima serie di esperienze conferma che ancora misurando volumetricamente il liquore cuprico si sarebbe potuto procedere per mezzo elettrolitico alla valutazione quantitativa del rame, senza gravi oscillazioni di risultato. Così la quantità media di rame trovata di gr. 0,0853 contenuta in 5 $cm.^3$ di liquore, esprime il titolo di 10 $cm.^3$ di liquore di Fehling.

Siccome però l'elettrolisi dovrà, secondo il primo processo, farsi in liquore alcalino urgeva assicurarsi se in queste condizioni sarebbero avvenuti inconvenienti per il risultato finale dell'elettrolisi tanto più che oltre un liquore alcalino si aveva in soluzione il sal di Seignette in quantità rilevante.

Posi allora nel crogiolo cm.³ 2,50 di soluzione già titolata di solfato di rame e em.³ 2,50 di soluzione alcalino-tartrica in modo da avere 5 cm.³ di liquore di Fehling.

Però, mentre in liquore acido l'elettrolito si manteneva limpido, in liquore alcalino si aveva decomposizione del sai di Seignette con formazione di fiocchi bianchi in sospensione. Dopo replicate tentativi, pervenni in gran parte ad evitare questa decomposizione della sostanza organica operando alla temperatura di 73-75° e introducendo nel crogiolo qualche cm.³ di liquore alcalino-tartrico. Del resto tale decomposizione non disturbava la reazione e si poteva lasciare che tutto il sale di Seignette venisse decomposto, poichè il lavaggio finale asportava completamente questi prodotti di decomposizione, senza che essi aderissero alle pareti del crogiolo.

Terminavo acidificando il liquido e lavando fino a reazione neutra. Il rame elettrolitico depositato in queste condizioni, cioè in ambiente alcalino, presentava un aspetto metallico di color rosso-scuro, quasi caffeaceo e non quel color rosso smagliante caratteristico che si ha quando l' elettrolisi si opera in ambiente acido. Sulle prime supposi trattarsi di una miscela di rame e ossido di rame ma praticata la riduzione con l'idrogeno a temperatura leggermente elevata, come suggerisce Lecoq di Boisbandran, ebbi nel peso una differenza in meno così piccola da non poter mai supporre che fosse quella la vera causa di quel nuovo stato fisico· Credei allora interpetrare questo fatto come dovuto ad una specie di stato allotropico del rame, di cui fin dal 1878 lo Schutzenberger aveva dato notizia quando l' elettrolisi dei sali di rame si fosse fatta in presenza di sostanze organiche (specialmente acetati).

Eliminati questi dubbi l'elettrolisi in ambiente alcalino non presentava nessun inconveniente e i suoi risultati erano accettabilissimi.

Per 5 cm.³ di soluzione di Fehling si ottenne :

1° elettrolisi	gr.	0,0427	di Cu
2° „	„	0,0430	„
3° „	„	0,0440	„
4° „	„	0,0434	„
5° „	„	0,0440	„
Media	„	0,0434	„
Media di 10 cm.³	„	0,0868	„

Per 20 cm.^{3} di soluzione di Fehling si ottenne:

1° elettrolisi	gr. 0,1726	di Cu
2° „	„ 0,1732	„
3° „	„ 0,1765	„
4° „	„ 0,1736	„
5° „	„ 0,1738	„
6° „	„ 0,1721	„
Media	„ 0,1735	„
Media di 10 cm.^{3}	„ 0,0868	„

La differenza tra la media dell' elettrolisi in ambiente acido e quella in ambiente alcalino è dunque eguale a gr. 0,0015, cifra che può essere compresa negli errori d' esperienza, per cui l' elettrolisi è da accettarsi come quella comunemente fatta in ambiente acido. Prendendo la media dei dati fin qui ottenuti si ha che in 20 cm.^{3} della soluzione di Fehling o in 10 cm.^{3} della soluzione cuprica sono contenuti gr. 0,1726 di rame.

Stabiliti così i dati fondamentali perchè il metodo potesse applicarsi al dosamento dello zucchero incominciai le esperienze a questo scopo.

Feci uso di uno zucchero di canna purificato con i soliti processi indicati dagli autori. Ne sciolsi gr. 0,95 in 150 cm.^{3}. Intervertii con acido solforico, neutralizzai con carbonato sodico e portai il volume a 200 cm.^{3}, cercando di evitare il grave inconveniente della caramellizzazione. La soluzione serviva per poche esperienze temendo che si alterasse di fronte ai fermenti dell'aria. Facevo reagire 10 cm^3 di questa soluzione a goccia a goccia con 20 cm.^{3} di liquore di Fehling diluito con 40 cm.^{3} di acqua distillata, alla temperatura di 80-85^0. Operando con un eccesso di soluzione di Fehling una parte di questa non veniva ridotta, si filtrava a caldo, si lavava il precipitato con acqua bollente ed il filtrato si concentrava in una capsula di porcellana fino a che fosse potuto esser compreso nel crogiuolo di platino, che aveva circa 50 cm.^{3} di capacità. La filtrazione fu realmente cosa non così facile come si sarebbe potuto credere. L' ossidulo passa così facilmente attraverso i pori anche della miglior carta da filtro da esser costretti a ripetere la filtrazione per due o tre volte. Con la carta Berzelius riuscì però com-

pletamente ad evitare quest'inconveniente grave, perchè essa trattiene intieramente l'ossidulo e la rapidità di filtrazione è certamente di molto aumentata se si segue il processo Missaghi nella disposizione utile di bacchettine di vetro fra la carta e l' imbuto. Aggiungo che trovai di gran vantaggio, perchè l' ossidulo rimontava sempre ai bordi del filtro, di ripiegare di qualche millim. l' estremità del filtro stesso verso l'interno dell' imbuto; così esso veniva tutto trattenuto.

Sottoposto il crogiuolo all' elettrolisi dal risultato di questa ricavavo per differenza la quantità di ossidulo sapendo che in 10 cm.^{3} di soluzione di Fehling vi erano gr. 0,1726 di Rame.

Si ebbero i seguenti risultati :

	Cu elettrolitico	Cu per differenza
1° elettrolisi	gr. 0,0864	gr. 0,0862
2° „	„ 0,0860	„ 0,0866
3° „	„ 0,0866	„ 0,0860
4° „	„ 0,0860	„ 0,0866
5° „	„ 0,0880	„ 0,0846
Media	„ 0,0866	„ 0,0860

Ammettendo che un equivalente di zucchero corrisponda a 10 equivalenti di ossido di rame, come prima di Soxhlet generalmente si ammetteva si sarebbe dovuto ottenere gr. 0,0879 di rame differenziale. Ammettendo invece la cifra data dal Soxhlet per il saccarosio con la soluzione di Fehling diluita, 9,70, si avrebbe dovuto ottenere gr. 0,0853. Avendo ottenuto gr. 0,0860 si ha che l'equivalente di saccarosio invertito riduce 9,77 equivalenti di ossido di rame. Noterò che l'avere ottenuto per potere riduttore dello zucchero una cifra superiore a quella di Soxhlet è dovuto alla maggior bontà del processo tenuto.

Ed anche un altro dato è da tenere in considerazione come base dei calcoli, cioè il peso atomico del rame. Sono note le divergenze che esistono fra i pesi atomici del rame dati dai diversi autori, di cui si riassumono qui i più autorevoli :

Berzelius	63,288	Van der Plaat	63,33
Erdmann e Marchand	63,46	Bantigny	63,299
Millon e Commaillee	63,128	Hampe	63,013

Dumas	63,5	Hampe	63,3176
Clartre	63,17	"	63,3396
Meyer e Seubert	63,18	"	63,150

Di questi quelli maggiormente in uso sono 63,34—63,2—63,5. Ho fissato per una volta e per sempre

$$Cu = 63,34.$$

I risultati ottenuti mi paiono tali da farmi accettare come buono il processo esposto, sopratutto per la concordanza dei risultati, che accenna ad una facilità di manipolazione tale da non poter causare errori nel risultato finale. Le differenze nella maggior parte delle elettrolisi sono di pochi decimilligrammi e solo in qualche caso si osserva una differenza massima che arriva al milligrammo. Tuttavia mi parve che nel processo esposto ci fosse potuto essere qualche causa di errore. Il liquido elettrolitico veniva misurato volumetricamente e ciò poteva far dubitare che le quantità prese non sempre fossero eguali, perchè la lettura o la temperatura potevano condurre a differenze, per quanto piccole. Pesai allora il volume del liquore cuprico su crogiuolo tarato di platino e trovai che

$$10 \text{ cm.}^3 \text{ di } CuSO^4 = \text{gr. } 10,4081.$$

Nelle successive esperienze allora introdussi costantemente nel crogiuolo gr. 10,4081 della soluzione. Preparai due liquidi cuprici che dovevano contemporaneamente servire l'uno per le esperienze col saccarosio invertito l'altro per quelle del glucosio. Le elettrolisi dei due liquidi diedero i seguenti risultati per la titolazione:

Soluzione per il saccarosio		Soluzione per il glucosio	
1° elettrolisi Cu = gr.	0,1701	1° elettrolisi Cu = gr.	0,1732
2° " " "	0,1701	2° " " "	0,1734
3° " " "	0,1701	3° " " "	0,1734
4° " " "	0,1701	4° " " "	0,1733
Media "	0,1701	5° " " "	0,1736
		Media "	0,1734

Noterò subito come le oscillazioni in queste esperienze siano as-

solutamento minime non superando i due milligrammi. Le elettrolisi in ambiente alcalino vennero eseguite con gr. 10,4081 (10 cm.³) della soluzione cuprica e 10 cm.³ della soluzione alcalina-tartrica misurati volumetricamente, avendo con 20 cm.³ della soluzione di Fehling che sottoposti all'elettrolisi diedero i seguenti risultati :

Soluzione per il saccarosio			Soluzione per il glucosio		
1° elettrolisi	Cu = gr.	0,1697	1° elettrolisi	Cu = gr.	0,1734
2° „	„ „	0,1693	2° „	„ „	0,1734
3° „	„ „	0,1701	3° „	„ „	0,1736
4° „	„ „	0,1701	4° „	„ „	0,1734
5° „	„ „	0,1701	5° „	„ „	0,1732
Media	„	0,1698	6° „	„ „	0,1734
			Media	„	0,1734

I risultati ottenuti in ambiente alcalino sono molto concordanti fra loro e concordano ancora con quelli ottenuti in ambiente acido.

Iniziai le esperienze col glucosio e col saccarosio. Onde garentire l' esattezza del processo da tutti i lati, si pesava ogni volta la quantità di zucchero necessaria per ogni esperienza; si diluiva in 10 cm.³ d'acqua distillata e s'intervertiva con le precauzioni già accennate. Il glucosio estratto dal miele e cristallizzato parecchie volte nell'alcool fino ad eliminazione completa del levulosio.

A questo punto però pensai che si poteva rigorosamente controllare il processo elettrolitico in liquore alcalino, con l'elettrolisi del sottossido ridisciolto. La somma delle due quantità di rame doveva essere eguale al rame già trovato nella titolazione dei 10 cm.³ della soluzione cuprica. Il modo di eseguire l' elettrolisi dell' ossidulo, si presentava non scevro di difficoltà, essendo esso difficilmente solubile in acido solforico e non volendo poi che l'elettrolisi si facesse in presenza di acido nitrico per le ragioni suesposte. Riuscii nell'intento, ridisciogliendo l' ossidulo in acido nitrico, evaporando la soluzione e convertendo il nitrato in solfato. Così potei eseguire contemporaneamente le due serie di elettrolisi.

Liquore residuale Cu		Liquore dell'ossidulo Cu	Somme Cu		
			trovato	calcolato	differenza
1	0,0822	0,0875	0,1687	0,1701	—0,0004
2	0,0826	0,0876	0,1702	0,1701	+0,0001
3	0,0827	0,0875	0,1702	0,1701	+0,0001
4	0,0824	0,0878	0,1702	0,1701	+0,0001
Media	0,0825	0,0876	0,1701	0,1701	—

Avendo ottenuto gr. 0,0876 di rame della soluzione dell'ossidulo si ha che un equivalente di zucchero invertito corrisponde a 9,96 equivalenti di ossido di rame.

L'elettrolisi col glucosio diede :

Liquore residuale Cu		Liquore dall'ossidulo Cu	Somme Cu		
			trovato	calcolato	differenza
1	0.0794	0,0933	0,1727	0,1734	—0,0007
2	0,0792	0,0940	0,1732	0,1734	—0,0002
3	0,0794	0,0937	0,1731	0,1734	—0,0003
4	0,0793	0,0939	0,1732	0,1734	—0,0002
5	0,0794	0,0936	0,1730	0,1734	—0,0004
Media	0,0798	0,0937	0,1730	0,1734	—0,0004

Avendo ottenuto gr. 0,0937 di rame dalla soluzione dell'ossidulo si ha che un equivalente di glucosio riduce 10,65 equivalenti di ossido di rame, cifra superiore a quella data dal Soxhlet, cioè 10,52. (Liquore Fehling diluito di 4 volumi).

Questi risultati così concordanti fanno concludere come sieno accettabili ambo i processi come mezzo sensibile analitico degli

zuccheri. Il primo è più breve dell' altro, poichè nel mentre nel secondo si deve risciogliere l' ossidulo in acido nitrico, evaporare e convertire il nitrato in solfato, nell' altro il liquido residuale è pronto per essere sottoposto all'elettrolisi.

Però ho creduto che il secondo processo fosse ancora suscettibile di essere reso più breve.

Ho cercato di trovare un solvente deil'ossidulo che fosse ancora buon elettrolito, onde non si ridisciogliesse il rame durante l'elettrolisi non solo, ma che il rendimento fosse completo. Poichè l'ossidulo per essere ridisciolto dall' acido solforico è necessario che venga sovraossidato, ho cercato di costituire un solvente con una miscela di acido solforico e nitrico, ove quest' ultimo non avesse avuto altro ufficio che quello di sovraossidare l'ossidulo e metterlo così in condizioni di essere salificato dall' acido solforico: in tal guisa si sarebbero evitate tutte le manipolazioni precedentemente descritte, per la ridissoluzione dell'ossidulo.

Dopo lunghi tentativi trovai che la miscela doveva esser fatta in queste proporzioni : 3 parti di acido nitrico p. s. 1,18 ed 8 di acido solforico p. s. 1,07. Due o tre cm.^{3} di questa miscela calda, andava, dopo aver disciolto l'ossidulo che poteva rimanere nel recipiente ove si era fatto il precipitato, sul filtro a ridisciogliere il residuale ossidulo e da lì era raccolto dai crogiolo di platino sottostante. Tutto ciò richiedeva pochi minuti e non dava luogo ad alcuna difficoltà di manipolazione. Il crogiolo, dopo lavaggio del filtro era sottoposto alla corrente elettrica. Alcuni saggi preliminari mi hanno convinto sulla bontà del nuovo processo, ma la sua applicazione richiede un numero grande di esperienze e di ricerche che sono già in corso e che formeranno il soggetto di una nuova pubblicazione, in collaborazione del dottor E. Mameli Cubeddu.

Cagliari. Istituto di Chimico della R. Università. Aprile 1896.

Ricerche sul potere riduttore di alcuni zuccheri con il processo elettrolitico;

di G. TARULLI ed E. MAMELI CUBEDDU.

(Giunta il 15 settembre 1896).

In una precedente nota pubblicata dal dottor Tarulli in questa Gazzetta si rendeva conto di un nuovo metodo di dosamento degli zuccheri per mezzo dell'elettrosi dei salî di rame ridotti dagli zuccheri e si descrivevano le prime esperienze che attestavano la bontà del processo. Continuando lo studio dell'argomento abbiamo esteso le ricerche a nuove questioni, con risultati interessanti.

Riepilogando i processi diremo che l' ossidulo veniva ridisciolto in acido nitrico, si concentrava, si spostava con acido solforico l'acido nitrico ed il solfato si sottoponeva alla corrente elettrica. Dal rame elettrolitico ottenuto si risaliva all'ossidulo e da questo alla quantità di zucchero riduttore. Contemporaneamente il liquido residuale di Fehling sottoposto all'elettrolisi forniva un dato di controllo, poichè, se si era (con preventiva titolazione elettrolitica) determinato il rame totale contenuto nei 20 cm.^{3} di soluzione di Fehling si poteva, per sottrazione calcolare l' ossidulo e quindi lo zucchero. Si aggiungeva ancora come si fossero fatti alcuni tentativi per abbreviare la manipolazione per la preparazione del liquore proveniente dalla ridissoluzione dell' ossidulo. Si era giunti ad avere un solvente composto 3 parti di acido nitrico p. s.=1,18 ed 8 parti di acido solforico p. s. = 1,07 che era buon elettrolito e non lasciava ridisciogliere il rame depositato nè durante l' operazione elettrolitica, nè poi alla fine. La manipolazione rimaneva quindi semplificata ed era oramai indifferente nelle successive ricerche adoperare l'nno o l'altro dei due processi per l'analisi quantitativa degli zuccheri. Dovremo aggiungere che in queste ultime condizioni l'elettrolisi deve esser fatto a freddo e non a caldo avendo così un rendimento maggiore e non richiedendosi in queste nuove condizioni un tempo maggiore, essendo sufficienti due sole ore, avvertendo di avere sempre, come si accennava nella precedente nota, pile preparate di fresco.

Costatata così ancora l'estrema sensibilità del processo abbiamo

intrapreso alcune ricerche sulle più importanti questioni che gli autori hanno cercato di risolvere e che con il nostro processo avrebbero avuto un efficace controllo.

Il potere riduttore degli zuccheri, non potendo essere ricavato da un' equazione chimica completa, ma sebbene essendo un dato sperimentale, varierà col variare delle condizioni d'esperienza. Infatti Soxhlet ed altri avevano trovato che tali variazioni eran comprese entro limiti abbastanza grandi e che dipendevano da varie cause, tra cui noteremo specialmente la diluizione del liquore di Fehling, l' eccesso del liquore stesso, il grado di concentrazione delle soluzioni zuccherine e la durata del tempo con cui si faceva a b. m. reagire lo zucchero con il liquore cuprico. Ora se si mantengono costanti queste ultime condizioni e si fa mutare la prima, si potranno studiare le variazioni del potere riduttore degli zuccheri in rapporto alla diluizione del liquore di Fehling.

Confortati dalla traccia autorevole lasciataci da Soxhlet con le sue pregevoli ricerche noi abbiamo intrapreso questo studio prendendo in considerazione diversi zuccheri isomerici. Abbiamo creduto opportuno non seguire il Soxhlet nella durata della tenuta del vaso ove avveniva la riduzione nel bagno a maria, ch'egli limitava a 5′ e noi prolungavamo a 20′ allo scopo di avere una riduzione più completa.

Noteremo che ciascun potere riduttore fu ricercato su diverse provenienze di uno stesso zucchero, dopo ripetute ed accurate purificazioni.

Destrosio. -- Una prima serie di esperienze sopra una qualità di glucosio diede i seguenti risultati .

	Cu trovato	Differenza dalla media 0,0905
1	0,0899	—0,0006
2	0,0910	+0,0005
3	0,0904	—0,0001
4	0,0902	—0,0003
5	0,0906	+0,0001
6	0,0908	+0,0003

	Cu trovato	Differenza dalla media 0,0905
7	0,0906	+0,0001
8	0,0905	—
9	0,0906	+0,0001
10	0,0902	– 0,0003
11	0,0910	+0,0005
12	0,0903	—0,0002
13	0,0900	--0,0005
14	0,0904	—0,0001
Media	0,090464	

Questi dati darebbero come potere riduttore del glucosio 10,28 cifra superiore a quella corrispondente (il liquore di Fehling essendo diluito di 4 vol.) trovata da Soxhlet.

Noteremo ancora come le differenze tra le differenti elettrolisi sono minime. Il maximum ci è dato da gr. 0,0003 di glucosio, ciò che costituisce un errore affatto trascurabile.

Un secondo campione di glucosio diede:

	Cu ridotto	
	in soluz. normale	in soluz. diluita
1. elettrolisi. . . .	gr. 0,0942	gr. 0,0934
2. „	„ 0,0949	„ 0,0929
3. „	„ 0,0946	„ 0,0943
4. „	„ 0,0940	„ 0,0937
5. „	„ 0,0947	„ 0,0939
6. „	„ 0,0949	„ 0,0930
Media . . .	„ 0,09455	„ 0,093533
Potere ridott. corrisp.	10,748	10,632

Questi risultati confermano il fatto che la diluizione del liquore di Fehling diminuisce la potenza riduttrice del glucosio. Questa diminuzione però è minore di quella trovata da Soxhlet, come si deprende dal seguente specchietto:

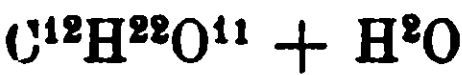
	Potere riduttore		Differenza
	in soluz. norm.	in soluz. diluita	
Soxhlet. . . .	10,52	10,11	0,41
Tarulli e Mameli	10,748	10,632	0,116

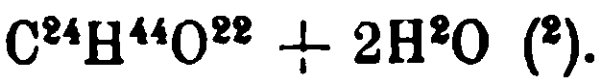
Lattosio.—Soxhlet trovò per il lattosio un potere riduttore eguale a 7,40, che si sarebbe mantenuto costante anche in soluzione diluita. Le nostre esperienze invece dimostrerebbero che, con la diluizione del liquore Fehling, aumenta il potere riduttore del lattosio. Ecco infatti i risultati:

	Cu ridotto	
	in soluz. normale	in soluz. diluita
1. elettrolisi. . . .	gr. 0,0640	gr. 0,0756
2. „	„ 0,0633	„ 0,0750
3. „	„ 0,0638	„ 0,0754
4. „	„ 0,0636	„ 0,0750
5. „	—	„ 0,0755
Media . . .	„ 0,068675	„ 0,0753
Potere ridutt. corrisp.	7,238	8,559

Di fronte a questa variazione del potere riduttore del lattosio, finora ritenuto costante tanto in soluzione normale quanto in soluzione diluita, non è più ammissibile l'opinione di alcuni autori,

ammessa anche da Tollens [1], che, poichè due molecole di lattosio

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

riducono tanto ossido di rame quanto tre molecole di destrosio, è preferibile adottare la formula raddoppiata

$$C^{24}H^{44}O^{22} + 2H^2O$$ [2].

D'altra parte, questo solo fatto non sarebbe sufficiente a farci accettare tale conclusione.

Galattosio. — Il campione usato era essiccato a 130°. I risultati ottenuti furono i seguenti:

	Cu ridotto	
	in soluz. normale	in soluz. diluita
1. elettrolisi. . . .	gr. 0,0884	gr. 0,0896
2. "	" 0,0872	" 0,0904
3. "	" 0,0876	" 0,0908
4. "	" 0,0878	" 0,0889
5. "	" 0,0890	" 0,0884
Media . . .	" 0,0880	" 0,08962
Potere ridutt. corrisp.	10,003	10,187

La diluizione del liquore di Fehling fa aumentare dunque il potere riduttore del galattosio, contrariamente a quanto aveva trovato Soxhlet:

	Potere riduttore		Differenza
	in soluz. normale	in soluz. diluita	
Soxhlet	9,80	9,40	+0,40
Tarulli e Mameli . .	10,003	10,187	—0,184

[1] Tollens, (trad. Bourgeois), "Les Hydrates de carbon". Paris 1896, pag. 142.
[2] Herzfeld, Lieb. Ann. CCXX, pag. 219.

Maltosio. — Campione purissimo essiccato a 100°. Il potere riduttore del maltosio, da Soxhlet fissato in 6,09 fu da noi trovato molto superiore, come si deprende dai risultati qui riuniti:

	Cu ridotto	
	in soluz. normale	in soluz. diluita
1. elettrolisi	gr. 0,0766	gr. 0,0746
2. „	„ 0,0767	„ 0,0734
3. „	„ 0,0760	„ 0,0662
4. „	„ 0,0762	„ 0,0680
Media . . .	„ 0,076375	„ 0,07055
Potere ridutt. corrisp.	8,682	8,020

Secondo Soxhlet, il potere riduttore del maltosio aumenterebbe con la diluizione della soluzione di Fehling. A noi invece risulta il contrario e, per quanto le esperienze col maltosio abbiano presentato difficoltà, non incontrate nelle altre, a causa della sua igroscopicità (causa forse, che ha impedito una perfetta concordanza dei risultati) pure abbiamo la certezza che, nel complesso, i risultati nostri siano più conformi al vero.

L'insieme di tutte queste esperienze non ha per adesso altro scopo che quello di fissare i poteri riduttori degli zuccheri in modo più certo che non fosse stato fatto finora. Ci riserviamo ogni ulteriore conclusione, avvalorata da nuove esperienze, quando avremo compiuto, come è nostro intendimento, uno studio completo sui differenti casi di stereo-isomeria degli idrati di carbonio, estendondolo oltre che ai saccaridi e ai disaccaridi anche ai polisaccaridi. Intanto abbiamo ragione di creder che l'aver ottenuto sempre un potere riduttore degli zuccheri superiore a quello dato dal Soxhlet, sia dovuto al nuovo processo di analisi quantitativa.

Portando la nostra attenzione su altre questioni, abbiamo voluto dimostrare un fatto importante che Soxhlet e Brumme avevano

intravisto e affermato, ma non illustrato sperimentalmente. Essi consigliavano di versare in una sol volta la soluzione zuccherina in quella cupro alcalina, per avere una maggiore riduzione dell' ossido di rame, perchè le prime porzioni di zucchero, in presenza di un grande eccesso di sale di rame, riducevano più delle seguenti. Questo fenomeno, dovuto all'influenza della massa, fu da noi studiato cimentando una stessa quantità di soluzione di Fehling (20 cm.^{3}) con 2 cm.^{3} in una seconda serie, con 6 in una terza e con 8 in una quarta serie, si fece uso dello stesso glucosio delle esperienze precedenti (pag. 496).

I risultati ottenuti sono riuniti nel seguente quadro :

	Soluzione zuccherina adoperata in cm.^{3}			
	2	4	6	8
1. elettrolisi	gr. 0,0210	0,0420	0,0600	0.0805
2. „	0,0214	0,0424	0,0612	0.0805
3. „	0,0216	0,0420	0,0600	0,0800
4. „	0,0219	0,0425	0,0604	0,0798
5. „	0,0215	0,0422	0,0604	0,0792
Media	0,02148	0,04222	0,0604	0,0800
Potere riduttore corrisp.	12,208	11,999	11,443	11,367

Questi risultati, oltrechè confermare in modo indubbio il fatto che le prime porzioni di glucosio, che vengono in contatto con la soluzione di Fehling, riducono più delle seguenti, dimostrano che in tale fenomeno vi è una certa regolarità. Infatti, riunendo i poteri riduttori ora otteuuti (compreso anche quello già trovato nelle precedenti esperienze per 10 cm.^{3} di soluzione zuccherina), si ha:

Soluzione zuccherina	Potere riduttore
cm.^{3} 2	12,208
„ 4	11,999
„ 6	11,443
„ 8	11,367
„ 10	10,748

Come si vede, i poteri riduttori vanno diminuendo progressivamente, come appunto era da prevedersi.

Senza render conto minuzioso della via percorsa e dei risultati ottenuti, accenneremo che, contemporaneamente a questo studio, avevamo ricercato un altro metodo di dosamento dello zucchero, basato sulla precipitazione del rame dai suoi sali, per mezzo dei metalli.

Numerosi tentativi vennero fatti con lo zinco e col cadmio; ma, oltrechè presentare una difficile manipolazione, ci diedero risultati assolutamente inaccettabili. Ecco perchè, appena lo ricordiamo, senza occuparcene maggiormente.

Prima di terminare, sentiamo il dovere di tributare un doveroso e deferente ringraziamento al Prof. G. Missaghi, che ci fu prodigo dei suoi consigli, nel corso di questo lavoro.

Cagliari. Istituto Chimico della R. Università. Agosto 1896.

Nuove ricerche nel gruppo della canfora;

nota di ENRICO RIMINI.

(*Giunta il 10 settembre 1896*).

Nella porzione dell' essenza di finocchio che bolle a 190-193°, Wallach ed Hartmann [1] hanno scoperto una sostanza isomera con la canfora e che essi chiamarono *fencone*.

Come la canfora anche il fencone è un composto saturo.

Tanto il fencone quanto la canfora sono sostanze di natura chetonica, giacchè entrambe reagiscono con l'idrossilammina per dare le ossime corrispondenti; queste ossime perdono con grande facilità una molecola di acqua per trasformarsi nel *nitrile fencolenico* e *canfolenico*.

Nel mentre però la canfora, per azione dei disidratanti, dà *paracimene* ovvero suoi derivati; il fencone conduce al *metacimene*.

[1] Liebig's Annalen **259**, 324 - 331.

Allo scopo di meglio rilevare le analogie e le differenze di comportamento che passano fra queste due interessanti sostanze, dietro invito del dottor Angeli ho sottoposto anche il fencone ad una serie di ricerche analoghe a quelle che il dottor Angeli ed io abbiamo ultimamente eseguite sopra la canfora.

Io ho incominciato le mie esperienze sopra l'ossima del fencone.

Siccome la purezza del fencone è condizione essenziale per ottenere quei derivati che formano in gran parte l'oggetto del presente lavoro, sottoposi dapprima ad una distillazione frazionata la porzione di olio di finocchio che bolle a 190-194^0 gentilmente favoritami dalla rinomata casa Heine & C.° di Lipsia.

Le singole frazioni vennero raccolte separatamente entro i limiti di un grado.

Questa operazione è peraltro affatto insufficiente in quanto che ebbi a constatare che anche la porzione 192-193^0, che dovrebbe essere la migliore, in soluzione alcoolica decolorava prontamente il permanganato potassico.

Fu perciò necessario ricorrere al trattamento proposto dal Wallach [1] e che dà ottimi risultati.

Esso si basa sopra la grande resistenza opposta dal fencone agli ossidanti.

Si fanno bollire cioè a fiamma diretta in un pallone, munito di refrigerante verticale, grammi 200 di fencone con 600 grammi di acido nitrico d = 1,44 fino a che i vapori che si svolgono non sieno più intensamente colorati in rosso.

Si viene in tal modo a distruggere tutti quei composti non saturi che si trovano commisti al fencone ed in ispecial modo l'anetolo.

Il prodotto raffreddato si lava successivamente con acqua e soda ed in fine viene distillato in corrente di vapore.

L' olio così ottenuto è perfettamente incoloro e per raffreddamento si rapprende in magnifici cristalli che possiedono un intenso odore di canfora.

[1] Liebig's Annalen **263**, 131.

Fenconossima

$C_{10}H_{17}NO$.

Allo scopo di determinare se l' ossigeno contenuto nel fencone avesse, come nella canfora, funzione chetonica, i su nominati chimici ne prepararono l'ossima.

Per tale trasformazione vengono consigliati due metodi (1) i quali peraltro presentano l' inconveniente di richiedere grande quantità di alcool assoluto oppure una notevole perdita di tempo.

Per questo motivo mi parve necessario modificare il metodo di preparazione di questa interessante sostanza e dopo alcuni tentativi ho trovato che l'operazione riesce assai bene procedendo come segue :

Si pongono in un pallone 70 gr. di fencone purissimo sciolti in 300 cc. di alcool ordinario unitamente a 50 gr. di cloridrato di idrossilammina e 140 gr. di soda caustica in cannelli e si scalda a b. m. a ricadere ponendo cura di sorvegliare la reazione che da principio è molto violenta.

Dopo un paio d'ore di ebollizione si aggiungono altri 25 gr. di cloridrato di idrossilammina; questa aggiunta si ripete una seconda volta allo stesso intervallo di tempo.

La soluzione alcoolica che dapprima assume un colore giallo aranciato diviene poscia giallo-chiara e da ultimo incolora.

Quando tutta l' idrossilammina è scomparsa, si elimina per distillazione quanto più è possibile l' alcool indi si aggiunge acqua in eccesso.

Il rendimento di fenconossima è pressochè quantitativo.

Se è necessario si purifica per cristallizzazione dall'etere petrolico. Fonde a 165°.

In questo caso, contrariamente a quanto si verifica per la canforossima, la completa insolubilità della fenconossima negli alcali, rende superflua la neutralizzazione delle acque madri.

Pernitrosofencone

$C_{10}H_{16}N_2O_2$.

In alcune ricerche dello scorso anno il dottor Angeli ed io (2),

(1) Liebig's Annalen **263**, 136 e **272**, 104.

(2) Gazz. chim. ital., XXV,I, pag. 406. — Beri. Beriehte 1895, pag. 1077.

avemmo a riscontrare il modo del tutto particolare di comportarsi di alcune ossime della serie della canfora rispetto all' azione dell'acido nitroso.

Vedemmo infatti come per azione di questo reattivo si ottengono composti, che Angeli ha chiamato *pernitrosoderivati*, nella cui molecola è contenuto l'aggruppamento :

$$>C . N_2O_2 .$$

In modo perfettamente identico si comporta l'ossima del fencone.

Vari sono i metodi che si prestano alla preparazione dei pernitrosoderivati. Così, mentre Angeli ed io ([1]) ottenevamo la *pernitrosocanfora* per azione del nitrito sodico sulla soluzione acetica della canforossima, il Tiemann ([2]) perveniva allo stesso prodotto facendo passare una corrente di acido nitroso nella soluzione eterea dell'ossima.

Da ultimo tali composti si possono ottenere versando nitrato di amile ([3]) nella soluzione eterea dell'ossima. In tal modo si separa il nitrato dell' immina corrispondente e per evaporazione del solvente si ottiene il pernitrosoderivato.

Il pernitrosofencone si prepara facilmente operando nel seguente modo: Gr. 5 di ossima vengono sciolti in 20 cc. di acido cloridrico puro precedentemente diluiti con 100 cc. di acqua e nella soluzione si versano gr. 5 di nitrito sodico sciolti in pochissima acqua.

Il liquido tosto intorbida, si svolgono vapori rossastri e la reazione è così violenta che si rende necessario operare in una bevuta di grande capacità mantenuta agitata tino a che non si noti sornuotare una sostanza oleosa che altro non rappresenta se non il nuovo prodotto fuso e che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina bianca.

Filtrata e disseccata nel vuoto viene purificata dall'alcool assoluto, essendo la nuova sostanza eccessivamente solubile nel benzolo e nell'etere petrolico.

Si ottengono così squame bianche e luoenti che fondono a 66-67°.

([1]) Loco citato.

([2]) Berl. Berichte XXVIII, 1079.

([3]) Questa Gazzetta XXVI, II, pag. 29.

Il composto ricorda io modo perfetto l' odore della pernitrosocánfora della quale è isomero.

La reazione col solfato ferroso ed acido solforico è negativa.

Scaldato in provetta, analogamente a quanto avviene per gli altri pernitrosoderivati, si decompone con deflagrazione e sviluppo di vapori rossi, fatto questo che rende ragione dei risultati delle analisi talvolta non troppo soddisfacenti.

Gr. 0,2072 di sostanza diedero gr. 0,4680 di CO_2 e gr. 0,1574 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2O_2$
C	61,60	61,22
H	8,44	8,16

Azione della potassa sul pernitrosofencone.

Le basi reagiscono sul pernitrosofencone con la massima facilità per dare origine a prodotti che variano a seconda della loro natura e delle condizioni dell'operazione.

Così per esempio, mentre la piperidina non esercita su di esso azione alcuna, colla benzilammina già a freddo reagisce violentemente con forte sviluppo di calore.

Se invece si versa una soluzione alcoolica concentrata di 5 gr. di potassa sopra una egual quantità del pernitrosoderivato si avverte ben presto uno sviluppo gassoso dovuto a protossido d'azoto.

Se si aiuta la reazione bollendo a b. m. fino a che sia cessato lo svolgimento gassoso e poscia si distilla il contenuto del palloncino in corrente di vapor d'acqua, passa nel distillato un liquido oleoso che seccato con cloruro di calcio, distilla a 192^0 ed all'analisi si rivela per *fencone.*

Infatti :

Gr. 0,2398 di sostanza diedero gr. 0,6909 di CO_2 e gr. 0,2268 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}O$
C	78,57	78,94
H	10,50	10,52

Operando invece a freddo ed in soluzione diluita, si perviene allo stesso prodotto, che si ottiene anche per

Azione dell' ammoniaca sul pernitrosofencone.

Invece di trattare il pernitrosofencone nel modo ora descritto, vi si fa cadere sopra una soluzione alcoolica di ammoniaca in quantità sufficiente a scioglierlo.

Si avverte un leggiero sviluppo gassoso, certamente dovuto ad una parziale decomposizione del pernitrosoderivato, e la soluzione assume un colore giallo.

Non conviene aiutare la reazione per mezzo del riscaldamento formandosi in tal modo, come nel caso precedente, fencone.

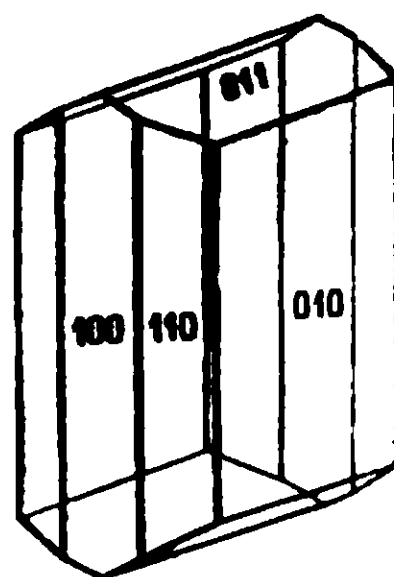
Per aggiunta di acqua si separa una sostanza cristallina bianca che purificata dall'etere petrolico fonde ad 88°.

I seguenti dati cristallografici mi furono cortesemente favoriti dall'amico dottor Giovanni Boeris cui porgo sentiti ringraziamenti.

Sistema cristallino: trimetrico.

$a : b : c = 0{,}677475 : 1 : 0{,}462065.$

Forme osservate:

{100}, {110}, {010}, {011}.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolati	n
(100) : (110)	33°,48'—34°,17'	34°, 7'	*	10
(010) : (011)	64 ,57 —65 ,23	65 ,12	*	10
(011) : (110)	76 ,13 —76 ,32	76 ,24	76°,24'	3

Cristalli laminari secondo {010}.

Sfaldatura non osservata.

Piano degli assi ottici parallelo a {001}.

I risultati delle analisi conducono alla formula :

$$C_{10}H_{16}N_2O_2.$$

I. gr. 0,1554 di sostanza diedero gr. 0,3480 di CO_2 e gr. 0,1200 di H_2O.

II. gr. 0,1250 di sostanza diedero cc. 16,5 di azoto misurati a 24°,8 ed a 762 mm. di pressione.

In cento parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	61,07	—	61,22
H	8,58	—	8,16
N	—	14,77	14,28

Anche per questo prodotto, data la facilità con cui scaldato deflagra, valga quanto fu detto pel pernitrosofencone, del quale, come si vede, deve considerarsi isomero.

È da notare peraltro che mentre i mezzi alcalini convertono colla massima facilità il pernitrosofencone nell'*isopernitrosofencone* i mezzi acidi invece non riescono a determinare la reazione inversa.

Infatti, trattato l'isopernitrosofencone in soluzione acetica con nitrito sodico, per aggiunta di acqua si riottiene il prodotto inalterato.

Azione dell' idrossilammina sul pernitrosofencone.

La soluzione alcoolica di 3 grammi del pernitrosoderivato viene bollita con 2 gr. di cloridrato d'idrossilammina e gr. 2 di carbonato potassico sciolti in poc'acqua.

La reazione è accompagnata da un lieve sviluppo gassoso, e dopo un quarto d'ora si separano dal liquido minutissimi aghi bianchi.

Dopo aver prolungata l'ebollizione per circa un'ora, per aggiunta di acqua bollente si determina la separazione della rimanente sostanza.

Il prodotto così ottenuto, cristallizza dall'etere petrolico in aghi che fonodono a 165°.

L'analisi diede numeri corrispondenti alla formula:

$$C_{10}H_{17}NO.$$

Gr. 0,1546 di sostanza diedero gr. 0,4074 di CO_2 e gr. 0,1468 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato
C	71,86	71,85
H	10,55	10,17

In tal modo si rigenera quindi la *fenconossima.*

Azione dell' acido solforico sul pernitrosofencone.

Fra le trasformazioni di cui è suscettibile il pernitrosofencone, la più interessante è certamente quella che subisce per opera dell'acido solforico concentrato.

Facendo cadere poco per volta su 30 grammi di questo 3 gr. del pernitrosoderivato, mantenendo la bevuta raffreddata con ghiaccio, ed agitata di continuo, si nota tosto uno svolgimento grandissimo di protossido di azoto ed a reazione compiuta si ha un liquido colorato in giallo aranciato.

Lo si versa lentamente in un bicchiere in cui sia stato posto ghiaccio frantumato determinando così la separazione di uno strato oleoso che, previa estrazione con etere ed eliminazione del solvente, viene distillato in corrente di vapor acqueo.

Il liquido che in tal guisa si ottiene ricorda in un modo così perfetto l'isocanfora da escludere a priori il dubbio che non si tratti di una identità: ciò non di meno mi parve opportuno convertirlo nella corrispondente ossima.

Azione dell'idrossilammina sull' isofencone.

Sciolti 2 grammi di isofencone in alcool ordinario, vi si versa entro la soluzione acquosa concentrata, ed in leggiero eccesso di cloridrato d'idrossilammina e carbonato potassico e dopo aver lasciato il tutto a sè per un poco di tempo (circa mezz'ora) per ag-

giunta di acqua si determina la separazione dell'ossima che filtrata e seccata nel vuoto viene ripetutamente cristallizzata dall' etere petrolico.

Si ottengono così sottili aghi bianchi, che fondono esattamente a 106°.

L'analisi diede numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formula:

$$C_{10}H_{17}NO.$$

Gr. 0,1558 di sostanza diedero gr. 0,4102 di CO_2 e gr. 0,1432 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato
C	71,80	71,85
H	10,21	10,17

Rimane in tal modo dimostrato come l' *isocanforossima* e l' *isofenccnossima* non sieno che un *unico prodotto* e di conseguenza *identici* pure i due rispettivi chetoni *isocanfora* ed *isofencone.*

Azione dell' acido solforico sull' isopernitrosofencone.

Anche dall'isopernitrosofencone per azione di acido solforico concentrato si arriva allo stesso prodotto isomero alla canfora ed al fencone.

La reazione è peraltro in questo caso assai più sollecita il che è dovuto alla grande facilità con cui questo isomero cede protossido di azoto.

Preparato pertanto l'isofencone, od isocanfora che dir si voglia, ho creduto bene anche questa volta, seguendo quelle previsioni già esposte in altra parte di questo lavoro, convertirlo nell'ossima riuscendomi così più facile la purificazione data la piccola quantità di materiale di cui disponeva.

Pervenni così all' isonfenconossima che fondeva perfettamente a 106°.

Le percentuali ottenute dall'analisi confermano la formula:

$$C_{10}H_{17}NO\ .$$

Gr. 0,1556 di sostanza diedero gr. 0,4104 di CO_2 e gr. 0,1490 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	71,93	71,85
H	10,63	10,17

Pernitrosomentone.

Anche l' ossima del montone per trattamento con acido nitroso dà origine ad un pernitrosoderivato [1] :

$$C_{10}H_{18}N_2O_2$$

per la cui preparazione le condizioni migliori d' operare sono le seguenti :

Alla soluzione di 10 grammi di mentonossima in 20 cc. di acido acetico glaciale si aggiunge poco per volta una soluzione acquosa concentratissima di grammi 7 di nitrito sodico.

La soluzione si colora dapprima in giallo e poi in verde, ed alla fine si separa un olio rossastro.

Si estrae la soluzione con etere e si lava l' estratto etereo con carbonato sodico e con acqua.

La purificazione dell'olio così ottenuto riesce malagevole in quanto che distillato nel vuoto esso si decompone già alla temperatura di 140^0 con forte sviluppo gassoso.

Fu pertanto necessario per l'analisi seccare l'estratto etereo con cloruro di calcio ed eliminare le ultime tracce di etere e di acqua riscaldandolo nel vuoto alla temperatura di 60^0.

Anche in questo caso peraltro i risultati furono troppo soddisfacenti.

Gr. 0,1454 di sostanza diedero cc. 16,8 di azoto misurati a 12^0,4 ed a 765 mm. di pressione.

In cento parti :

	trovato	calcolato
N	13,79	14,14

[1] Rendiconti Reale Acc. Lincei Voi. V, 394 e in questa Gazzetta.

Tuttavia sulla natura della sostanza, che debba cioè ritenersi un *pernitrosomentone*, non vi è da dubitare.

Infatti per trattamento con acido solforico concentrato, con sviluppo di protossido d'azoto, rigenera *mentone* da cui per azione di idrossilammina può ottenersi di nuovo *mentonossima*.

Da ultimo farò notare come anche dal pernitrosomentone, analogamente agli altri pernitrosoderivati, per azione degli alcali si pervenga al mentone.

Ossidazione della canforossima.

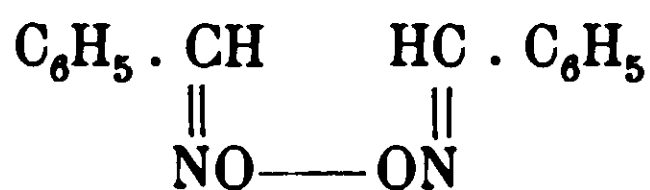
Nel mentre le precedenti ricerche dimostrano la stretta analogia che passa fra il comportamento della canforossima e della fenconossima rispetto all'azione dell'acido nitroso, le esperienze che seguono non poterono venire effettuate anche aopra la fenconossima in causa della sua insolubilità negli alcali.

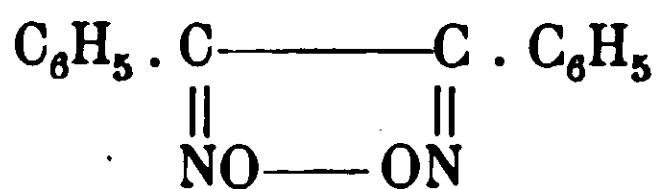
È noto che per azione degli ossidanti le ossime possono perdere un atomo di idrogeno ed unirsi per mezzo della valenza dell'ossigeno rimasta libera.

Così dalla *ossima* della *benzaldeide* :

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 . CH & HC . C_6H_5 \\ \| & \| \\ NOH & HON \end{array}$$

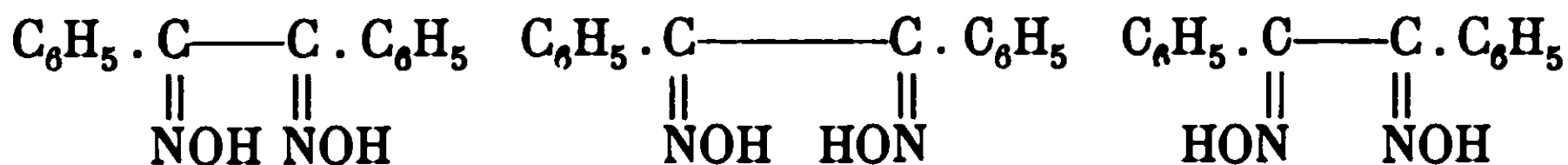
per ossidazione con prussiato rosso si ha il composto :

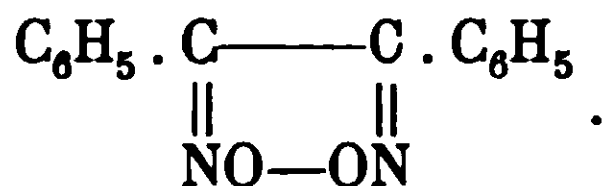
$$\begin{array}{cc} C_6H_5 . CH & HC . C_6H_5 \\ \| & \| \\ NO & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\, ON \end{array}$$

dal quale in una fase successiva, per azione di acido nitroso, si ottiene il *perossido* della *difenilgliossima* :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & \text{———} & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NO & \text{———} & ON \end{array}$$

Lo stesso vale per le diossime degli ortodichetoni le quali, di qualunque forma stereoisomera esse sieno, sottoposte a moderata

ossidazione si trasformano nei corrispondenti perossidi che contengono due atomi di idrogeno in meno.

Con tale procedimento infatti dalle tre *difenilgliossime* :

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C & — & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & NOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 . C & — & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NOH & & HON \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 . C & — & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{matrix}$$

si arriva sempre allo stesso perossido:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C & — & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NO & — & ON \end{matrix} .$$

Per ossidare la canforossima, la si scioglie dapprima a caldo in soluzione acquosa concentrata di soda e dopo aver separato l'ossima rimasta inalterata, si versa nel liquido freddo, poco a poco, prussiato rosso sino a che esso non perda più il suo colore.

Dapprima il liquido intorbida e poscia si va separando una sostanza che sul filtro appare di un bel colore *azzurro chiaro.*

Il prodotto in tal modo ottenuto fonde fra 100 e 105^0: si scioglie nell'etere petrolico comunicandogli una colorazione azzurra, fatto questo che esclude a priori possa trattarsi di una sostanza incolora inquinata da bleu di Prussia.

Alle analisi si ebbero i seguenti risultati :

I. gr. 0,2178 di sostanza diedero gr. 0,5810 di CO_2 e gr. 0,1944 di H_2O.

II. gr. 0,1815 di sostanza diedero gr. 0,4829 di CO_2 e gr. 0,1614 di H_2O.

III. gr. 0,2132 di sostanza diedero cc. 16,2 di azoto misurati a 16^0,4 ed a 768 mm. di pressione.

IV. gr. 0,1808 di sostanza diedero cc. 14,1 di azoto misurati a 19^0,2 ed a 759 mm. di pressione.

In 100 parti :

	trovato				calcolato per $C_{10}H_{15}NO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	72,75	72,56	—	—	72,28
H	9,91	9,88	—	—	9,63
N	—	—	8,94	8,94	8,43

Come si vede le analisi conducono alla formula:

$$C_{10}H_{16}NO$$

che naturalmente va raddoppiata:

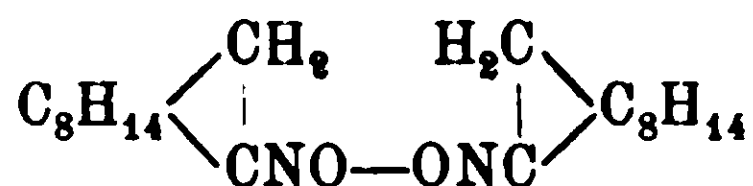
$$(C_{10}H_{16}NO)_2$$

come lo dimostra la determinazione del peso molecolare:

Soluzione benzolica

concentrazione	abbassamento	trovato	calcolato
1,803	0°,315	303	332

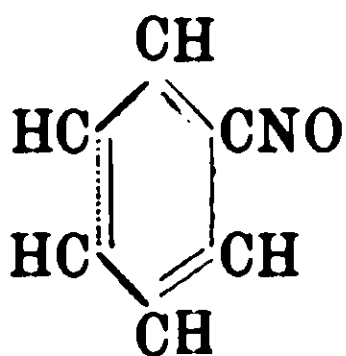
Si potrebbe ammettere che la reazione avesse condotto al seguente composto:

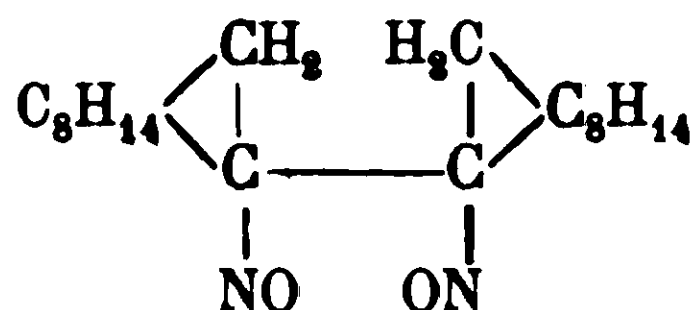
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CNO \end{matrix}\right. \!\!-\!\!-\!\! \left.\begin{matrix} H_2C \\ | \\ ONC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

ma il colore azzurro della sostanza in parola, rende probabile che nella sua molecola si abbia un gruppo *NO* attaccato al carbonio.

È noto infatti come tale colore sia caratteristico per alcune sostanze nella cui molecola è contenuto l'aggruppamento:

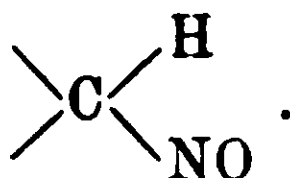
$$C\,.\,NO$$

quali, ad esempio, il *nitrosobenzolo*:

$$\begin{matrix} & CH & \\ HC & & CNO \\ HC & & CH \\ & CH & \end{matrix}$$

In base a questo fatto si potrebbe ammettere che la struttura della sostanza possa venire espressa dalla seguente formula:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ C \end{matrix}\right. \!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\! \left.\begin{matrix} H_2C \\ | \\ C \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$
$$\begin{matrix} | & \qquad & | \\ NO & \qquad & ON \end{matrix}$$

Sarebbe avvenuta cioè una condensazione a spese di due molecole di canforossima con eliminazione di una molecola di idrogono.

Se questa interpretazione è esatta si sarebbe condotti quasi ad ammettere che la canforossima, in soluzione alcalina, contenga il gruppo :

$$>C<^{H}_{NO} .$$

Interessante è il comportamento del nuovo composto in presenza degli acidi.

Se lo si fa cadere di fatti poco a poco su acido cloridrico puro, in bevuta raffreddata con ghiaccio, si nota tosto un leggiero svolgimento gazzoso, mentre una parte della sostanza va sciogliendosi nell'acido.

Cessato lo sviluppo gassoso si filtra la parte rimasta insolubile che non possiede più il colore primitivo.

Dal filtrato, per neutralizzazione con carbonato sodico, si riesce a separare un altro composto che, dopo essere stato trattato in soluzione alcoolica con nero animale, viene distillato in corrente di vapor acqueo.

Ben presto passa un prodotto bianco che solidifica lungo le pareti del refrigerante e purificabile dall'etere petrolico da cui si separa in magnifici cristalli che fondono a 119^0 ([1]).

I numeri forniti dall'analisi concordano con quelli richiesti dalla formula :

$$C_{10}H_{17}NO .$$

Gr. 0,1776 di sostanza diedero gr. 0,6494 di CO_2 e gr. 0,1670 di H_2O.

In cento parti :

	trovato	calcolato
C	72,08	71,85
H	10,44	10,17

Le proprietà del prodotto esaminato non lasciano dubbio alcuno che si tratti di *canforossima*.

([1]) Liebig's Annalen 269, 6.

Infatti per azione di nitrato sodico in soluzione acetica dà un pernitrosoderivato che fonde a 43° [1] dal quale per azione di acido solforico concentrato ottenni l'isocanfora di cui preparai anche l'ossima che fondeva appunto a 106°.

Dimostrata così la natura del prodotto solubile in acido cloridrico, rivolsi la mia attenzione sulla parte insolubile.

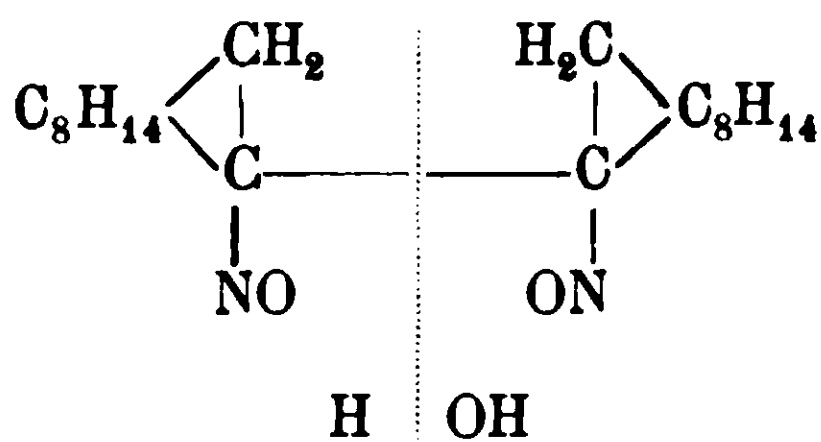
L'aspetto, l'odore caratteristico ed il punto di fusione mi avvertirono trattarsi di canfora.

Purificatala dall'alcool diluito, anzichè sottoporla all'analisi, credetti più dimostrativo derivarne quei prodotti che tanto la caratterizzano.

Per azione del cloridrato d'idrossilammina in soluzione alcoolica alcalina ottenni l'ossima dalla quale preparai la pernitrosocanfora poscia l'isocanfora e da ultimo l'isocanforossima.

Stabiliti così quali sieno i prodotti risultanti dall'azione dell'acido concentrato sul prodotto di ossidazione della canforossima, e tenuto calcolo del leggiero svolgimento gassoso che accompagna la reazione, non riesce difficile rendersi ragione del modo con cui questa proceda.

Per opera cioè dell' acido cloridrico avverrebbe la scissione del legame fra i due atomi di carbonio e due molecole del prodotto azzurro assumerebbero due molecole di acqua secondo lo schema:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & CH_2 & \vdots & H_2C & \\
C_8H_{14} \langle & | & \vdots & | & \rangle C_8H_{14} \\
 & C - & \vdots & - C & \\
 & | & \vdots & | & \\
 & NO & \vdots & ON & \\
 & H & \vdots & OH &
\end{array}
$$

per cui verrebbero a formarsi *canforossima* ed un altro prodotto *(nitroderivato ?)* da cui in una fase successiva si avrebbe *canfora.*

Conviene notare che contemporaneamente si formano piccole quantità di *nitrile canfolenico* e questo, naturalmente, per azione dell'acido concentrato sulla canforossima.

[1] Gazz. chim. ital., loco citato.

In modo analogo procede la reazione colla mentonossima.

Fattone il sale sodico per trattamento a caldo con una soluzione di soda al 25 $^0/_0$, per ossidazione con una soluzione concentrata di ferricianuro potassico, seguendo quelle modalità già descritte per la preparazione del corrispondente derivato della canfora, non si separa alcun prodotto solido; ma estraendo il liquido con etere, per evaporazione del solvente si ottiene una sostanza oleosa leggermente azzurra.

La poca solubilità della mentonossima negli alcali ha fatto sì che disponendo di poco prodotto azzurro non potei purificarlo per l'analisi : ciò non di meno per la grande analogia che esso ha con quello ottenuto dall'ossidazione della canforossima è da ritenersi che si tratti di un nitrosoderivato analogo.

Tale analogia è confermata dai prodotti di scissione.

In fatti dall'olio azzurro, per azione di acido cloridrico concentrato, si ottiene un olio giallognolo, dall'odore di mentone, che per azione dell'idrossilammina rigenera la mentonossima. Trattasi adunque di *mentone.*

Nella soluzione neutralizzata poi è dato di riscontrare *idrossil ammina;* ciò è dovuto al fatto che la mentonossima che dapprima si forma per la sua instabilità in mezzi acidi si scinde in mentone ed idrossilammina.

Bologna, Giugno 1896.

Sull' azione dell' acido nitroso sopra la canforossima;

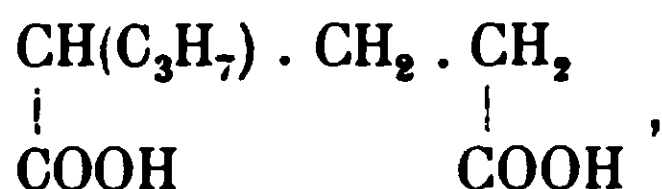
nota V di A. ANGELI ed E. RIMINI.

Giunta il 19 settembre 1896).

Nella III Nota sopra questo argomento (¹) noi abbiamo descritto un acido $C_8H_{14}O_4$ che costituisce il prodotto principale che si ot-

(¹) Questa Gazzetta t. XXVI, v. II, pag. 34

tiene per ossidazione dell' isocanfora, e fin d'allora noi abbiamo messa l'ipotesi che la sua struttura si possa esprimere per mezzo della formola

$$\begin{array}{lll} CH(C_3H_7) & . \; CH_2 & . \; CH_2 \\ | & & | \\ COOH & & COOH \end{array} ,$$

la quale naturalmente lascia ancora indecisa se sia contenuto il gruppo propilico od isopropilico.

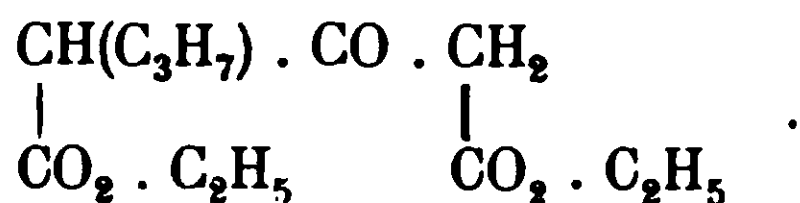
A queste conclusioni noi siamo giunti basandoci principalmente sui seguenti fatti da noi osservati.

L'acido $C_2H_{14}O_4$ per ulteriore ossidazione con acido cromico fornisce facilmente e con buon rendimento acido succinico.

Può perdere una molecola di acqua per dare la corrispondente anidride; questa proprietà, come è noto, è comune alla maggior parte degli acidi succinici e glutarici. La sua costante di affinità è quella di un acido glutarico.

Siccome però questi fatti, da sè soli, non sono sufficienti a stabilire in modo sicuro la sua struttura, abbiamo tentato di prepararlo anche per sintesi.

Nella supposizione che in esso fosse contenuto il gruppo isopropilico, noi abbiamo ridotto l'etere dietilico dell'acido isopropilacetondicarbonico

$$\begin{array}{lll} CH(C_3H_7) & . \; CO & . \; CH_2 \\ | & & | \\ CO_2 \, . \, C_2H_5 & & CO_2 \, . \, C_2H_5 \end{array} .$$

Per questa via abbiamo potuto ottenere infatti una sostanza la quale mostrava col nostro acido la più grande rassomiglianza, ma pur troppo la piccolissima quantità del prodotto ottenuto non ci ha permesso di stabilirne l'identità in modo sicuro. Volevamo tentare altre vie per effettuare la sintesi di questo acido interessante, ma pur troppo la deficienza dei mezzi non ci ha permesso di arrivare a risultati concludenti.

A questo punto erano giunte le nostre ricerche quando il Prof. Balbiano, con squisita gentilezza, ha comunicate ad uno di noi al-

cune notizie che egli ebbe privatamente da Perkin jr. e che per noi sono state del massimo interesse ([1]).

Il Perkin infatti, nel corso di alcune ricerche ancora inedite, è riuscito a preparare sinteticamente l'acido α-isopropilglutarico.

Il confronto ci è stato reso sommariamente facile avendo il Prof. Balbiano messi a nostra disposizione alcuni campioni originali del Perkin.

L'abito esterno dei due acidi ed il punto di fusione preso allo stesso termometro si sono mostrati perfettamente identici. Anche le anidridi cristallizzano nello stesso modo caratteristico. Il loro punto di fusione però dipende, come per molti altri che fondono a bassa temperatura, dal modo con cui si procede nel riscaldamento. Se infatti si riscalda adagio, allora il punto di fusione è intorno a 53°; riscaldando invece rapidamente, allora il punto di fusione si eleva in modo da raggiungere circa 60°.

Tanto l'acido che l'anidride non si prestano a misure cristallografiche.

Per questo motivo noi abbiamo preparato il derivato anilico per azione di quantità equimolecolari dell'anidride sopra l'anilina, in soluzione benzolica. Il prodotto che in tal modo si separa viene purificato ricristallizzandolo dall'alcool diluito.

La sostanza così ottenuta fonde verso 160°, in modo perfettamente identico al campione fornitoci dal Prof. Balbiano.

All'analisi diede i seguenti numeri:

Gr. 0,197 di sostanza diedero gr. 0,4871 di CO_2 e gr. 0,143 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{19}NO_3$
C	67,4	67,4
H	8,0	7,6

L'identità dei due prodotti venne inoltre confermata dall'esame cristallografico. Il dottor Boeris infatti ci ha gentilmente comunicate le seguenti misure.

([1]) Mi è grato cogliere questa occasione per porgere i miei più sentiti ringraziamenti al chiarissimo Prof. Balbiano.

Angeli.

Acido ottenuto dall'isocanfora (derivato anilico).

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,95197 : 1 : 2,73828.$$

Forme osservate : {001} , {111}.

Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolato	N
(111) : (1̄11)	88°,58'—89°,30'	89°,14'	*	7
(111) : (111̄)	27 ,56 —28 ,30	28 ,16	*	9
(111) : (11̄1)	83 ,40 —84 ,13	83 ,55	83°,55'	6

Cristalli laminari secondo {001}.

Sfaldatura perfetta secondo {001}.

Piano degli assi ottici {010}. Bisettrice acuta, positiva, normale a {001}. In una lamina di sfaldatura misurai

$$2E_a = 117°,15' \ (Na)$$

$\beta > v$; dispersione degli assi ottici debolissima.

Acido α-isopropilglutarico di Perkin (derivato anilico).

Sistema cristallino : trimetrico.

$$a : b : c = 0,94403 : 1 : 2,69310.$$

Forme osservate : {001} , {111}.

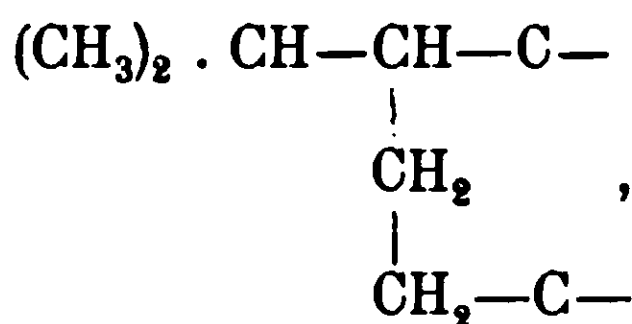
Angoli	Limiti delle osservazioni	Media	Calcolato	N
(111) : (1̄11)	89°,20'—89°,51'	89°,36'	*	6
(111) : (111̄)	28 , 6 —28 ,50	28 ,36	*	6
(111) : (11̄1)	83 ,37 — 83 ,43	83 ,40	83°,23'	2

Cristalli laminari secondo $\{001\}$. Parallelamente a $\{001\}$ si ha sfaldatura perfetta. Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{010\}$. La bisettrice acuta, positiva, è normale a $\{001\}$. Una lamina di sfaldatura diede questo valore :

$$2E_a = 117^0,24'.$$

$\beta > v$; la dispersione degli assi ottici è pochissimo spiccata.

Avendo così stabilita la struttura dell'acido, resta anche dimostrato che nella molecola dell'isocanfora è contenuta la catena

```
(CH3)2 . CH—CH—C—
            |
            CH2   ,
            |
            CH2—C—
```

la quale con grande probabilità forma parte di un anello esatomico.

In una prossima comunicazione prenderemo in esame le diverse formole di struttura possibili per l'isocanfora.

Allo scopo di meglio chiarire il processo secondo cui si passa dalla canfora all'isocanfora, per mezzo della reazione da me scoperta, dirò fin d'ora che sottoporrò ad analogo studio anche il carone, che A. von Baeyer ha descritto nel corso delle sue classiche ricerche sopra i terpeni. Anche il carone infatti, di natura chetonica, contiene nella sua molecola due anelli chiusi, uno dei quali trimetilenico.

Esterno la mia più viva gratitudine all'illustre chimico di Monaco per la liberalità con la quale, oltre al concedermi questa ricerca, ha messa a mia disposizione una certa quantità dell'interessante sostanza.

ANGELI.

Bologna, Luglio 1896.

Determinazione del piombo nei minerali;

nota di G. GIORGIS.

(*Giunta il 25 settembre 1896*).

Altra volta proposi un metodo volumetrico di dosamento del cromo nei prodotti siderurgici [1] per mezzo del permanganato di potassio in soluzione alcalina.

Fin d'allora mi venne in mente di dosare collo stesso reattivo il piombo, sia nei minerali che nelle altre sue combinazioni; tanto più che i metodi volumetrici benchè numerosi, sono oggetto di molte critiche; come si può vedere in tutti i trattati di analisi in cui vengono riportati e sopratutto in un recente lavoro di A. Longi e L. Bonavia [2].

Io pensai di modificare il metodo di W. Diehl [3], sostituendo all'iposolfito di sodio il permanganato potassico. Come ognuno sa Diehl precipita il piombo con bicromato potassico e dosa l'eccesso di bicromato [4]; tutto si riduce adunque ad una determinazione di cromo.

Io mi occuperò anzitutto del minerale di piombo più comune, la galena, farò dopo seguire le piccole modificazioni da farsi al metodo nel caso di altri minerali, di leghe ecc. A seconda di quanto suggeriscono Diehl e Mohr [5] trattavo la galena finamente polverizzata con acido nitrico concentrato e con qualche goccia di acido solforico; avendo cura d' insistere finchè non si avesse più traccia di solfo libero, onde nel successivo trattamento con idrato potassico od ammonico non si formino i rispettivi solfuri che precipiterebbero il piombo a solfuro.

(1) G. Giorgis, " Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici „. Gazz. chim. XXIII, Vol. I, Fasc. III, 377.

(2) Longi A. e Bonavia L., " Sulle determinazioni volumetriche del piombo „. Gazz. chim. XXVI, I, 327.

(3) Zeitschr. für anal. Chem. XIX, 306.

(4) Sullo stesso principio sono fondati i metodi di Pellet (Bull. Soc. Chim. XXVI, 249) di Roux (Bull. Soc. Chim. XXXV, 296) e per ultimo il recentissimo di Cushman e Hayes Campbell (Journ. Americ. Soc. XVII. 904) che è il risultato dell'accoppiamento dei due metodi di Diehl e di Roux; ossia non è altro che il metodo di Diehl, in cui all'iposolfito sodico è sostituito il solfato ferroso ammonico come propone il Roux.

(5) F. Mohr, " Traité d'analyse chimique à l'aide des liqueurs titrées „, 1875, pag. 658.

Scaldavo allora a bagno maria per eliminare possibilmente l'eccesso di acido nitrico; quanto all'eccesso dell'acido solforico, l'eliminarlo col calore richiede troppo tempo per cui è meglio eliminarlo lavando il residuo insolubile per decantazione. Questa eliminazione però, come ho potuto constatare con prove istituite in proposito, non è necessaria e non influisce sul buon andamento dell'operazione e sull'esattezza dei risultati; onde questo lavaggio può senza tema essere omesso; con un risparmio di tempo, tanto più da apprezzarsi trattandosi di un metodo tecnico.

Si trattava allora con una soluzione di idrato sodico o potassico (1) finchè tutto il solfato di piombo era sciolto e si acidificava poi con acido acetico, fino a reazione nettamente acida; durante quest'ultimo trattamento si ha dapprima una parziale precipitazione che però scompare per ulteriore aggiunta di acido acetico; ossia quando il liquido è nettamente acido.

Nella pluralità dei casi col trattamento con idrato sodico ed acido acetico non si ha una soluzione completa; resta sempre una parte indisciolta di cui è facile arguire la composizione, quando si conosca quale è la natura della ganga che accompagnava il minerale e si ponga poi mente che soventi nelle galene il piombo è accompagnato da piccole quantità di argento, rame, zinco, antimonio e ferro, ma la presenza di questi metalli durante le successive operazioni che si praticano in questo modo non ha alcuna influenza sui risultati finali, per quanto si riguarda alla determinazione del piombo; ciò che si può arguire dal loro comportamento chimico ed io ebbi poi cura di provare sperimentalmente. Perciò nel caso di un precipitato più o meno abbondante si può prendere una parte aliquota del liquido per i successivi trattamenti; ma ove ciò non si volesse fare non vi è alcun inconveniente ad operare su tutta la massa in presenza del precipitato.

Si trattava allora con una soluzione titolata di bicromato potassico finchè il liquido era nettamente colorato per l'eccesso di bicromato.

In queste condizioni il piombo deve precipitare allo stato di cromato di piombo neutro (2).

(1) Cushman e Campbell adoperano l'ammoniaca invece della soda o potassa, la soluzione avvieno più facilmente; ma essa per me ha un iuconveniente che farò notare in seguito a suo luogo.

(2) Allo scopo di assicurarmi che tutto il piombo precipitava allo stato di cromato e

Il problema restava così ridotto a dosare l'eccesso di bicromato di potassio. Io prendevo allora una parte aliquota del liquido, filtrando per filtro secco e la riducevo con anidride solforosa, come già esposi nella nota succitata e poi riossidavo con permanganato di potassio in soluzione alcalina. Benchè io prendessi tutte le precauzioni avevo dei risultati addirittura esagerati, impiegavo sempre una quantità di permanganato molto maggiore della voluta e non tardai a rendermi ragione della cosa.

Io difatti operavo in soluzione acetica ed altra quantità di quest'acido era messa in libertà dall'anidride solforosa e dall'acido solforico che si formava per l'ossidazione di essa; orbene per quanto io riscaldassi a bagno maria ed anche in istufa a 110-120^0 non mi riuscì mai di eliminarlo totalmente, anche con aggiunta d'altro acido solforico.

Se poi per ottenerne l'eliminazione scaldavo a temperatura più alta l'ossido di cromo che si separava, non si ridiscioglieva più in acido solforico, nemmeno a caldo ed era anche assai resistente all'azione del bisolfato potassico. Dovendo quindi sempre operare in presenza di acido acetico o di acetato di sodio a caldo, essi scomponevano una certa quantità di permanganato.

Ciò aveva fatto notare per quel che riguarda l'acido acetico il Volhard [1] e ciò confermai sperimentalmente anche per l'acetato di sodio.

Per evitare quest'inconveniente, dopo fatta la riduzione del bicromato di potassio coll'anidride solforosa trattavo con idrato sodico

niente allo stato di solfato, come pure della precipitazione totale del piombo, presi del nitrato di piombo purissimo e scioltolo in acqua acida per acido nitrico precipitai con acido solforico.

Raccolto il precipitato sul filtro lo lavai finchè il liquido filtrato dava precipitato con cloruro baritico; poi lo sciolsi in acetato di ammonio ed acidificai con acido acetico e la soluzione la trattai con bicromato potassico attendendomi in tutto alle prescrizioni date dal Diehl.

Il precipitato venne raccolto sul filtro o lavato con acqua addizionata di acetato di ammonio e nel liquido feci la ricerca dol piombo col solfuro di ammonio con risultato negativo.

Il precipitato di cromato di piombo ben lavato si sciolse in soda, si ridusse con cloruro stanno acido per acido clorídrico; si filtrò e nel liquido si fece la ricerca dell'acida solforico con risultato parimenti negativo.

[1] I. Volhard, " Determinazione del manganese per mezzo del Permanganato ". Liebig's Annalen voi. 198, pag. 318.

e precipitavo così il cromo allo stato di idrato avendo cura di far bollire onde averne la precipitazione totale [1]. L'idrato di cromo si raccolse su un piccolo filtro, si lavò ben bene sino che era privo di solfati; dalla cui assenza si poteva arguire anche quella degli acetati ed allora si versò sul filtro dell'acido solforico diluito e bollente che lo scioglieva.

Si aveva così il cromo del bicromato in eccesso, allo stato di sale di cromo ed esso poteva venir dosato col processo da me proposto pel dosamento del cromo nei prodotti siderurgici sopracitato.

Riassumendo adunque si prende una quantità pesata e ben polverizzata di galena (circa due grammi) e si tratta con acido nitrico e solforico, eliminando l'eccesso di acido nitrico a bagno maria.

Se si vuole si elimina anche l'acido solforico lavando il precipitato per decantazione; quest'operazione però non è necessaria.

Si tratta in seguito con una soluzione di idrato sodico o potassico e poi si acidifica nettamente con acido acetico.

Si può allora operare su tutta la massa, oppure nel caso di un precipitato abbondante si può portare il tutto ad un volume noto, per esempio 500 cc., e poi prendere una parte aliquota, ad es. 250 cc., del liquido decantato per filtro secco.

In ambedue i casi si tratta poi con una soluzione titolata di bicromato potassico in eccesso; si porta il tutto ad un volume noto, ad es. a 500 cc., e di questi filtrando per filtro secco se ne prende una parte aliquota, ad es. 100 cc., che in un caso equivarrà al quinto del totale e nell'altro al decimo.

Questi 100 cc. vengono ridotti con anidride solforosa e poi precipitati con idrato sodico.

Il precipitato accuratamente lavato, si scioglie in poco acido solforico e si porta a 100 cc.

A questo liquido, che non è altro che una soluzione di solfato di cromo acida per acido solforico, si applica il processo che ho detto sopra già da me proposto per dosare il cromo negli acciai, col permanganato in soluzione alcalina.

[1] Si è evitato l'uso dell'ammoniaca e si è impiegato invece la soda come già si era fatto dianzi, poichè si è constatato che il fatto osservato da Fresenius, che in presenza degli acidi tartarico, citrico, ossalico e di zucchero la precipitazione del cromo non è totale (Fresenius, " Traité d'analyse chimique qualitative „ 1891, pag. 128) si può estendere anche all'acido acetico.

Conosciuta la quantità di cromo in eccesso, basta dedurla da quella impiegata nella precipitazione del piombo a cromato; la differenza sarà la quantità di cromo precipitata e da essa facilmente si potrà dedurre la quantità di piombo combinata coll'acido cromico; ossia la quantità di piombo contenuta nella galena.

Senza che io le specifichi ognuno vede quali siano le piccole modificazioni che bisogna introdurre, quando invece di una galena, si tratta di qualche altro minerale. Voglio poi far notare che il metodo, data la sua precisione e rapidità, si presta per molte esigenze pratiche e tra queste a risolvere un problema che interessa tanto la chimica bromatologica, quale è quello di dosare le quantità di piombo contenuto nello stagno.

L'attacco però in questo caso deve essere fatto con acido nitrico che trasforma lo stagno in acido metastannico ed il piombo in nitrato.

Basta allora riprendere con acqua calda ed attenersi in seguito al metodo generale.

Riporto qui i risultati di alcune analisi fatte su delle soluzioni preparate con nitrato di piombo purissimo e poi di due galene di cui una assai ricca in argento.

I.

Una soluzione acida per acido nitrico di gr. 1,9686 di nitrato di piombo trattata con acido solforico e poi con soda ed acido acetico fino a soluzione completa; quindi con 100 cc. di soluzione di bicromato di potassio contenente gr. 6,9868 per $^{0}/_{0}$; si portò poi a 500 cc.

Si operò in seguito, come si disse sopra, attenendosi per quel che riguarda le parti aliquote alle cifre sopra riportate.

Si ebbero i seguenti risultati:

	calcolato	trovato
Cr	0,3093	0,3083
Pb	1,2370	1,2332

II.

Una soluzione di gr. 0,9121 di nitrato di piombo trattata come la prima ecc. ecc.

	calcolato	trovato
Cr	0,1433	0,1463
Pb	0,5704	0,5823

III.

Ad una soluzione acida per acido nitrico di gr. 1,9147 di nitrato di piombo contenente piccole quantità di solfati di rame, ferro, zinco e nitrato di argento, si aggiunse poi una piccola quantità di antimonio metallico, si scaldò o si fece proseguire l'attacco completamente, si trattò poi con acido solforico ecc. ecc.

	calcolato	trovato
Cr	0,3008	0,3078
Pb	1,1973	1,2254

Galene.

I.

		Metodo volumetrico			per pesata [1]
Piombo	1ª Determinazione	79,75 %	— 1ª	Determinazione	79,63 %
„	2ª „	79,80 %	2ª	„	79,74 %

II.

Galena argentifera con ganga contenente 0,063 % d' argento.

	Metodo volumetrico	Per pesata
Piombo %	10,78	10,71

Credo inutile riportare altre determinazioni queste essendo sufficienti a dare un'idea della bontà del processo.

Roma. Laboratorio di Chimica Applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gli Ingegneri.

---

[1] Il metodo per pesata impiegato è quello di F. Mohr (Fresenius, " Analise chimique quantitative „ 1891, pag. 975).

Sul dosamento del manganese e del cromo nei prodotti siderurgici;

nota di G. GIORGIS.

(*Giunta il 25 settembre 1896*).

Pel dosamente del manganese nei prodotti siderurgici furono studiati pel passato diversi metodi e si continua a proporne dei nuovi ed a modificare i già esistenti; altrettanto si può dire riguardo al cromo quantunque per questo elemento siano meno numerosi.

Come sempre i metodi volumetrici adattandosi meglio al caso sono quelli che industrialmente si preferiscono.

Nel trattato di F. Mohr riveduto da A. Classen [1] si vede una breve rivista critica dei diversi metodi volumetrici di dosamento del manganese; a vero dire il Classen, data l'indole del suo trattato, non si occupa esclusivamente dei metodi tecnici; ma di tutti i metodi volumetrici in uso; fermandosi specialmente su quello di Volhard [2], a proposito del quale si esprime testualmente così :

" De toutes les mèthodes qui ont été proposées pour le dosage
" du manganèse (même en présence du fer) celle de Volhard est
" sans contredit la plus élégante et la plus exacte ".

Venendo poi a parlare delle modificazioni a questo metodo proposto dal Meineke [3] dice che contrariamente all'asserzione di esso; dietro esperimenti fatti nel suo laboratorio, ha constatato che la colorazione rosa prodotta dal camaleonte persiste per un tempo sufficiente e che la reazione finale può essere determinata con grande certezza.

Di un' altra asserzione del Meineke ossia di quella, secondo la quale, la quantità di permanganato che si impiega per l'ossidazione del manganese, sarebbe minore della richiesta, ove non si impiegasse un eccesso di base forte ($ZnO—CaO—K^2O—Na^2O$....) il Clas-

(1) F. Mohr et A. Classen, " Traité d' analyse chimiqne par la metodo des liqueurs titrées ". Paris 1888, F. Savy.

(2) I. Volhard, " Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans " Iustus Liebig's Annalen Band **198-199**, (1879), pag. 318.

(3) Zeitschrift für analytische Chemie, Voi. **24**, p. 421 (1885).

sen non si occupa limitandosi a riportare il metodo proposto dal Meineke in seguito ad essa.

Recentemente poi è apparsa negli " Annales des Mines " una memoria di Ad. Carnot [1] sulla quale data la competenza dell'A. voglio richiamare l'attenzione.

In essa la critica al metodo di Volhard è molto acerba, egli dice che ha difetti assai gravi, che non si presta che per le leghe il cui tenore in manganese è molto grande, che la reazione su cui si basa il dosamento non è assolutamente esatta; ed infine senza però citarlo ripete per proprio conto l'obbiezione del Meineke riguardante la persistenza della colorazione; tacendo affatto sull'altra come già aveva fatto il Classen.

Per l'indole speciale dei studi, avvenendomi sovente di fare dello determinazioni di manganese nei prodotti siderurgici, ho voluto constatare sperimentalmente l'attendibilità delle asserzioni dei diversi autori citati; tanto più che il Carnot non porta al loro appoggio alcun dato analitico.

Dirò subito che quanto all'asserzione controversa, fra il Classen da una parte ed il Meineke, a cui si unisce il Carnot dall'altra, circa la permanenza della colorazione del permanganato a reazione finita, ho potuto convincermi che il Classen ha perfettamente ragione, il fine della reazione potendo venire determinato con grande esattezza e la colorazione persistendo per delle ore intere; purchè si osservino le prescrizioni che il Volhard dà con minuziosa esattezza nella sua classica memoria e si abbia cura di impiegare un eccesso di base forte come consiglia il Meineke.

Riguardo invece all'altra osservazione del Meineke ho potuto sperimentalmente constatare che egli era nel vero.

Preparai difatti una soluzione acida di solfato manganoso e vi dosai il manganese per pesata [2]; ottenni 4,723 di Mn $^0/_{00}$.

500 cc. di questa soluzione vennero neutralizzati con ossido di zinco e poi portati a 1000 cc. si filtrarono per filtro secco.

La nuova soluzione conteneva la metà di manganese della prima cioè:

$$2,3615 \text{ per } {}^0/_{00} \text{ di Mn.}$$

(1) Ad. Carnot, " Methodes d'analyse des fontes des fers ed des aciers ". Annales des Mines, IX, Série, Tom. VIII, pag. 357 (1895).

(2) Fresenius, " Traité d'analyse chimique quantitative " ecc. ecc., pag. 216.

Di questa soluzione ne presi successivamente in diverse volte 10 cc. e dopo averli acidificati con una o due goccie di acido nitrico, esente da vapori nitrosi, li trattai con differenti quantità di solfato di zinco e poi con permanganato $\frac{N}{10}$.

Riporto i risultati ottenuti

Soluzione	$ZnSO^4$	cc. $KMnO^4$ $\frac{N}{10}$	Mn °/₀₀
10 cc.	1 gr.	8,3	2,2825
10 cc.	10 "	8,35	2,2962
10 cc.	20 "	8,5	2,3300
10 cc.	30 "	8,65	2,3787
10 cc.	40 "	8,65	2,3787
10 cc.	50 "	8,65	2,3787

A parer mio adunque la modificazione al metodo di Volhard proposta dal Meineke merita di essere adottata basandosi su una giusta osservazione; il Meineke però per titolare l'eccesso di permanganato si serve di un reattivo (il tricloruro di antimonio) che non mi pare il più adatto al caso.

Le soluzioni di questo sale devono difatti essere piuttosto acide per acido cloridrico ([1]), il quale, come ognuno sa, e come del resto affermano il Mohr ([2]), il Ledebur ([3]) per tacere d'altri è piuttosto da evitarsi nelle determinazioni col permanganato di potassio.

Volendo perciò a questo reattivo sostituirne un altro, ricorsi ai sali di cromo.

In un altro mio lavoro ([4]), io mi sono occupato del modo di dosare i sali di cromo col permanganato di potassio, pensai in questo caso di dosare invece l'eccesso di permanganato con una soluzione titolata di un sale di cromo ([5]).

([1]) Meineke prescrive per 15 gr. di ossido di antimonio, 300 cc. di acido cloridrico D = 1,19 e porta poi il tutto ad un litro.

([2]) F. Mohr, " Traité d'analyse " ecc. ecc.

([3]) A. Ledebur, Chemicher Zeiteng 8, 927.

([4]) G. Giorgis, " Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici ", Gazz. chim. XXIII, Vol. I, fasc. III, pag. 277 (1898).

([5]) La soluzione da me impiegata era di solfato di cromo e siccome era titolata in

I risultati come del resto era prevedibile furono buonissimi.

Come già praticai pel dosamento del cromo, eseguii le determinazioni sia in soluzioni preparate [1], che in prodotti siderurgici prima analizzati per pesata.

Soluzione A.

Solfato ferroso gr. 30,0000.
Solfato manganoso gr. 0,6968, Mn gr. 0,1718 sciolti in acqua distillata e portati a 1000 cc.

		trovato %		calcolato
1ª Determinazione	Mn	1,712	Mn	1,718
2ª "	"	1,718	"	"
3ª "	"	1,720	"	"

Soluzione B.

Solfato ferrico gr. 30,000.
Solfato manganoso gr. 1,3937, Mn gr. 0,3437 sciolti in acqua distillata e portati a 1000 cc.

		trovato %		calcolato
1ª Determinazione	Mn	3,405	Mn	3,437
2ª "	"	3,442	"	"

Gr. 10 di acciaio sciolti secondo le prescrizioni di Volhard vennero portati a 1000 cc.

	Metodo volumetrico Mn %	Metodo per pesata Mn %
1ª Determinazione	0,820	0,837
2ª "	0,832	"

Seguendo il metodo di Volhard e la modificazione del Meineke

modo da corrispondere volume per volume ad una $\frac{N}{20}$ di permanganato in soluzione alcalina la dirò para $\frac{N}{20}$.

(1) Quanto alle soluzioni esse furono preparate in modo che 1000 cc. contenessero ad un dipresso in soluzione le quantità di metallo che vi è in 10 grammi di prodotto siderurgico, per cui il percentuale si deve sempre rapportare al peso dell' acciaio, e non al volume delle soluzioni.

il ferro viene eliminato mediante l'ossido di zinco; io volli vedere se la presenza del ferro influiva sui risultati analitici.

Ai sali di zinco impiegati dal Meineke io sostituii perciò i sali di potassio e di sodio.

Volhard nella sua memoria succitata a proposito di questi sali dice che col loro impiego " il consumo di permangnanato è eguale " a quello calcolato per la precipitazione del perossido; ma che " verso la fine lo scoloramento procede con estrema lentezza e solo " agitando costantemente o digerendo a lungo a calore, il decorso " è lo stesso come senza sale alcalino; vi è solo la differenza nel " caso di un altro sale che non sia l'alcalino, che il precipitato si " rideposita sempre di nuovo ed il liquido si chiarisce ".

Quest' inconveniente che era capitale pel Volhard e gli faceva preferire gli altri ossidi agli alcalini; nel nostro caso, dato il modo in cui noi operiamo scompare; poichè, mentre il Volhard determinava la quantità di permanganato necessaria a far apparire la colorazione rosa; e quindi a lui importava che il punto d'arrivo fosse ben netto; ciò non ha più alcuna importanza per noi, che ne impieghiamo un eccesso.

Per operare io prendevo adunque la soluzione di ferro e manganese, oppure del prodotto siderurgico e con carbonato sodico neutralizzavo fino ad avere un leggiero precipitato che ridiscioglievo con qualche goccia di acido nitrico purissimo esente da prodotti nitrosi e poi portavo il tutto ad un volume noto.

Prendevo allora una certa quantità di permanganato $\frac{N}{20}$ tale che fosse più che sufficiente ad ossidare il manganese, contenuto nella quantità di soluzione, su cui intendevo di operare e postolo in una capsula vi aggiungevo una forte quantità di nitrato di sodio; scaldavo all'ebullizione e vi facevo sgocciolare la soluzione di ferro e manganese.

Continuavo a far bollire per qualche tempo, poi raffreddato portavo ad un volume noto; decantavo per filtro d' amianto e presa una parte aliquota del liquido vi dosavo l'eccesso di permanganato con una soluzione $\frac{N}{20}$ di solfato di cromo.

Ottenni dei risultati analoghi a quelli prima ottenuti col metoto di Meineke, operando sulle stesse soluzioni.

È inutile far notare che il metodo così modificato va solamente bene nel caso che la soluzione non contenga sali di cromo.

Soluzione B.

	trovato %		calcolato
1ª Determinazione Mn	3,410	Mn	3,437
2ª " "	3,435	"	"

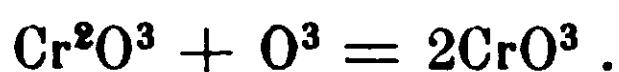
Soluzione di acciaio gr. 10 in 1000 cc.

	Metodo volumetrico Mn %	Metodo per pesata Mn %
1ª Determinazione	0,828	0,837
2ª "	0,840	"

Dosamento del cromo.

Messomi su questa via cercai pure di modificare il metodo di dosamento del cromo sopracitato da me proposto, nel caso però fosse esclusa la presenza del manganese.

La modificazione non interessa affatto il principio su cui la determinazione si fonda, che rimane invariato; solamente anche qui, come si fece nel caso precedente pel manganese, il problema è ridotto a dosare l'eccesso di permanganato che s' impiega per l'ossidazione del cromo, ossidazione che avviene secondo la nota reazione

$$Cr^2O^3 + O^3 = 2CrO^3 .$$

La soluzione del prodotto siderurgico oppure di ferro e cromo viene neutralizzata con carbonato sodico e portata ad un volume noto.

In una capsula si pone una certa quantità di permanganato $\frac{N}{20}$ in eccesso per ossidare il cromo contenuto nella quantità di soluzione su cui si vuole operare; poi lo si rende fortemente alcalino con una soluzione di carbonato e idrato potassico (40 gr. di K^2CO^3 e 0,5 gr. di KOH in 1000 cc.) si fa bollire e vi si versa la soluzione di ferro e cromo. Si continua a far bollire per qualche mi-

nuto, si lascia raffreddare, si porta ad un volume noto e poi si filtra per filtro d'amianto e si dosa in una parte aliquota del liquido l'eccesso di permanganato con una soluzione $\frac{N}{20}$ di solfato di cromo.

Solfato ferrico gr. 30,00.

Solfato di cromo gr. 1,6861 Cr gr. 0,2649 sciolti in acqua distillata portando a 1000 cc.

	trovato %		calcolato
1ª Determinazione Cr	2,658	Cr	2,649
2ª „ „	2,640	„	„

Dosamento complessivo del cromo e del manganese.

A. Carnot nella memoria succitata riporta un metodo di dosamento complessivo del cromo e del manganese che è fondato sull'ossidazione di essi in soluzione acida per acido nitrico, col biossido di piombo, per cui dice l'autore: " il cromo passa ad acido cro" mico ed il manganese ad un composto rosa la cui formola non " è ancora ben definità; ma è sempre la stessa „ (Boussingault— V. Le Verrier). Pel dosamento poi dell'acido cromico e del composto rosa vi impiega l'arsenito di sodio ed il sale di Mohr e soggiunge che *con un po' di abitudine* si fanno i dosamenti con *sufficiente* approssimazione (Le Verrier).

Quest' ultima asserzione mi ha spinto a cercare un metodo di facile esecuzione e che nello stesso tempo non lasciasse da desiderare riguardo all'esattezza e credo di esservi riuscito con quello che propongo, che è un accoppiamento dei due metodi sovraesposti pel manganese e pel cromo separatamente.

La soluzione di ferro, cromo e manganese o del prodotto siderurgico viene trattata con carbonato sodico, fino ad avere un leggiero precipitato, che viene ridisciolto con qualche goccia di acido nitrico e poi portata ad un volume noto.

Si prende quindi in una capsula, una quantità di permanganato $\frac{N}{20}$ in eccesso per ossidare il cromo ed il manganese contenuto nella quantità di soluzione, che si vuole impiegare pel dosamento e vi si aggiunge una forte quantità di nitrato sodico. Si scalda all' ebullizione e poi vi si versa la quantità voluta di soluzione a

dosarsi; si continua a far bollire per qualche tempo, poi si rende il tutto nettamente alcalino con la solita soluzione di carbonato ed idrato potassico (K^2CO^3 gr. 40, KOH gr. 0,5 in 1000 cc. di acqua distillata).

Dopo qualche minuto di ebullizione si raffredda, si porta ad un volume noto; si filtra per amianto ed in una parte aliquota del liquido si dosa l'eccesso di permanganato con una soluzione $\frac{N}{20}$ di solfato di cromo.

Conosciuta la quantità complessiva di permanganato necessaria all'ossidazione del cromo e del manganese insieme; si può fare il dosaggio di uno di essi separatamente e per differenza si avrà l'altro.

Come si sarà notato io propongo, nel caso del dosamento del manganese, di operare in soluzione acida per acido nitrico: per attenermi a quanto consiglia il Volhard nella memoria succitata; nulla però osta che si operi in soluzione acida per acido solforico.

Volhard difatti, per spiegare questa sua preferenza per l'acido nitrico così si esprime: " Poichè l'acido solforico indugia la formazione del perossido molto più dell'acido nitrico, io preferisco " quest'ultimo ".

Come ognuno vede quello, che dato il modo di operare del Volhard costituiva una superiorità per l'acido nitrico sopra il solforico; non ha più nessuna ragione di essere nel caso nostro.

Solfato ferrico gr. 30,0000.
" manganoso gr. 1,1150 Mn gr. 0,2750.
" cromico gr. 1,1241 Cr gr. 0,1766 sciolti in acqua distillata e portati a 1000 cc.

		trovato %	calcolato
1ª Determinazione	Mn	2,732	
	Cr	1,783	
2ª "	Mn	2,685	
	Cr	1,831	
3ª "	Mn	2,686	Mn 2,750
	Cr	1,794	Cr 1,766
4ª "	Mn	2,784	
	Cr	1,761	
5ª "	Mn	2,711	
	Cr	1,805	

Gr. 10 di acciaio si sciolsero e si portarono a 1000 cc.

		Metodo volumetrico %	metodo per pesata
1ª Determinazione	Mn	0,95	
	Cr	1,15	
2ª "	Mn	0,91	Mn 0,93
	Cr	1,08	Cr 1,04
3ª "	Mn	0,89	
	Cr	1,12	

Roma. Laboratorio di Chimica Applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola per gli Ingegneri.

Acetil- e benzoilbiureto;

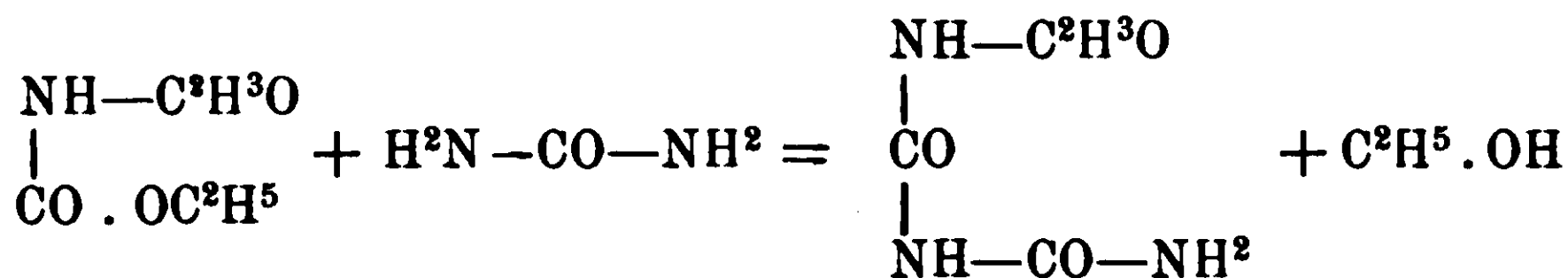
nota di A. OSTROGOVICH.

(Giunta il 25 settembre 1896).

Acetilbiureto.

Proseguendo lo studio della reazione fra acetiluretano e urea [1] sono riuscito ad ottenere, come fra breve comunicherò in una nota più estesa su quell'argomento, un composto che, tanto per le sue proprietà, quanto per i dati analitici quantitativi, corrisponde ad acetilbiureto, composto che fino ad ora non era stato preparato.

La formazione di questo composto è espressa dalla seguente equazione :

$$\begin{matrix} NH-C^2H^3O \\ | \\ CO\,.\,OC^2H^5 \end{matrix} + H^2N-CO-NH^2 = \begin{matrix} NH-C^2H^3O \\ | \\ CO \\ | \\ NH-CO-NH^2 \end{matrix} + C^2H^5.OH$$

Per confronto ho preparato l'acetilbiureto direttamente, per azione del cloruro di acetile sul biureto. Gr. 4 di biureto e cc. 5 di clo-

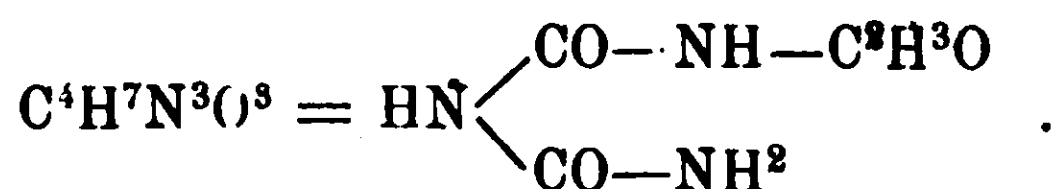
(1) Gazz. chim. ital. Vol. XXV, II, pag. 442 e L'Orosi, Vol. XIX, pag. 77.

ruro di acetile (calc. cc. 3) si scaldano in tubo chiuso a 100° per circa 6 ore. Il tubo, rinchiude molto gas cloridrico ed una sostanza bianca la quale, lavata ripetutamente con alcool freddo, si dissecca poi nel vuoto. Si hanno così circa gr. 4,5 di una sostanza bianca, che non dà affatto la reazione del biureto.

Tale sostanza, cristallizzata prima dall'etere acetico e quindi dall'acqua bollente, si depone in aghi appiattiti di lucentezza madreperlacea, fusibili a 193-193°,5 con decomposizione. Il rendimento in sostanza pura è di circa 75 % del calcolato.

Il composto è solubilissimo nell' acqua, un po' meno nell'alcool e nell'etere acetico, assai poco nell'etere e non dà reazione biuretica. Si decompone parzialmente già nell'ebullizione prolungata con acqua e con alcool; più rapidamente e più completamente facendolo bollire con acido cloridrico diluito. Il liquido dà allora un' intensa reazione biuretica.

All'analisi dette valori che corrispondono alla formola:

$$C^4H^7N^3O^3 = HN\begin{cases} CO-NH-C^2H^3O \\ CO-NH^2 \end{cases}.$$

Gr. 0,1382 dettero gr. 0,1685 di CO^2 e gr. 0,0646 di H^2O=gr. 0,0459 di C e gr. 0,0072 di H.

Gr. 0,2038 dettero cc. 49,3 di azoto secco a 12° e 759 mm. = = corr. cc. 47,11 di N = gr. 0,0589.

	trovato %	calcolato
C	33,25	33,10
H	5,19	4,82
N	28,92	28,96

Nel tentativo di preparare l'acetilbiureto, per azione dell'ammoniaca sull'etere acetilallofanico ho avuto i seguenti risultati:

Un grammo di etere acetilallofanico, preparato secondo le indicazioni di M. Seidel [1], per azione del cloruro di acetile sull'etere allofanico, si scioglie in circa 10 cc. di ammonica alcoolica satura, in cui è solubilissimo anche a freddo, e la soluzione si tiene quindi,

[1] M. Seidel; Journ. f. pr. Chem. (II), Vol. 32, pag. 273.

per 9 o 10 ore alla temperatura di 40–50°. Per raffreddamento si depositano aghi bianchi. Dal liquido madre, evaporato a bagno maria fino quasi a secco, si ha un'altra piccola quantità della stessa sostanza, bagnata da un liquido siropposo giallastro, avente l'odore caratteristico dell'acetamide.

Il liquido siropposo, sciolto nell'acqua e fatto bollire con ossido giallo di mercurio diede infatti, per raffreddamento, aghetti bianchi, fusibili a 194–195°, di acetamide mercurica.

La sostanza cristallizzata separata dall'ammoniaca alcoolica, fonde a 191–192°; non dà odore di etere acetico quando venga riscaldata con acido solforico concentrato e alcool; dà biureto puro (p. f. 193–193°,5) se si scalda a 100° con ammoniaca concentrata. Questi fatti dimostrano che tale sostanza è etere allofanico, ciò che è confermato anche dalla determinazione di azoto:

Gr. 0,1056 dettero cc. 18,6 di azoto secco a 10°,2 e 762 mm. = = corr. cc. 17,97 = gr. 0,0225 di N.

	trovato	calcolato per $C^4H^8N^2O^3$
N °/₀	21,28	21,21

Se l'ammoniaca alcoolica agisce sull'etere acetilallofanico, non a circa 50°, ma a 100° allora l'etere si trasforma subito in biureto e acetamide. Quest' ultima distilla in parte nell' evaporazione dell'alcool e il resto si può separare dal biureto per mezzo di etere.

Adoperando, in luogo dell'ammoniaca alcoolica, la soluzione *acquosa concentrata* di ammoniaca si hanno gli stessi risultati.

Benzoilbiureto.

Gr. 2 di biureto furono scaldati in tubo chiuso a 130–135°, per circa tre ore, con cc. 2,3 di cloruro di benzoile (calc. cc. 2,2).

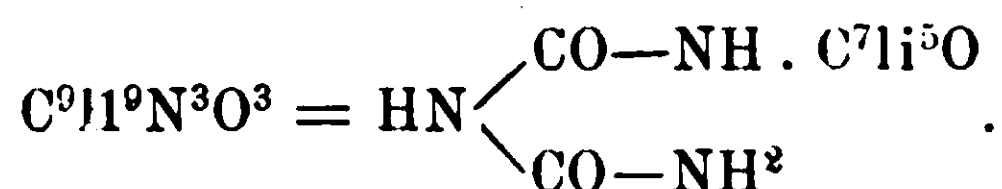
Il tubo rinchiude molto gas cloridrico e una massa durissima che, per rammollirla, si fa digerire nel tubo con un poco di alcool. Questo scioglie una piccola quantità di biureto rimasto inalterato, e poca benzamide, composti che, dopo evaporazione dell' alcool, vengono separati per mezzo di etere caldo. Per identificare la benzamide ne fu preparato il composto mercurico, che si depositò in lunghi aghi bianchi fusibili a 228–229°. Lo stesso punto di fusione

mostra anche un preparato della collezione del laboratorio mentre che Oppenheim ([1]) l' ha trovato a 222-224° (forse non corretto).

La sostanza solida, liberata da biureto e benzamide, per mezzo del lavaggio coll'alcool freddo, viene cristallizzata da molto alcool bollente. Per raffreddamento si depongono fiocchi formati da aghetti microscopici, dei quali si ottiene un'altra piccola quantità per parziale evaporazione dell'alcool madre, mentre che dalle ultime acque madri si ottengono dei cristallini laminari di benzamide, misti a grossi prismi di acido cianurico, facilmente riconoscibile per mezzo delle sue reazioni caratteristiche.

I fiocchi cristallini ottenuti dall'alcool vengono quindi ricristallizzati dall' acqua bollente, in cui sono ancora meno solubili che nell'alcool. In questo modo si ottiene una polvere cristallina bianca, fusibile a 228-230° con decomposizione, che non dà la reazione del biureto e che, scaldata con acido solforico e alcool, dà forte odore di etere benzoico.

Il rendimento in sostanza pura è di circa 65 a 70 % della quantità calcolata. La determinazione di azoto dà valori che corrispondono alla formola:

$$C^9H^9N^3O^3 = HN\begin{cases} CO-NH \, . \, C^7H^5O \\ CO-NH^2 \end{cases} .$$

Gr. 0,1458 dettero cc. 23,9 di azoto secco a 10° e 770 mm. = = corr. 23,35 = gr. 0,0292 di N.

Gr. 0,0980 dettero cc. 16,6 di azoto secco a 10°,2 e 757 mm. = = corr. cc. 15,94 = gr. 0,0199 di N.

	trovato %	calcolato
N	20,02	20,29
N	20,33	

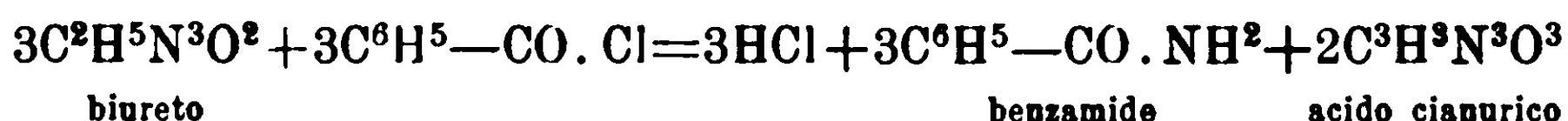
Il benzoilbiureto è poco solubile nell' alcool, meno nell' acqua, appena solubile nella benzina, nell' etere acetico e nell'etilico. Rimane inalterato facendolo bollire con acqua, con alcool e anche con acido cloridrico; ma si decompone completamente per ebulli-

([1]) A. Oppenheim, Ber. Vol. 6, pag. 1393.

zione con acido cloridrico concentrato, e il liquido dà allora una intensa reazione biuretica. È quindi alquanto più stabile del corrispondente derivato acetilico.

Essendo il benzoilbiureto ancora stabile alla temperatura di 130-135°, alla quale ho fatto agire il cloruro di benzoile sul biureto, ritengo assai probabile che l'acido cianurico trovato sia dovuto alla reaziono secondaria:

$$3C^2H^5N^3O^2 + 3C^6H^5{-}CO.Cl = 3HCl + 3C^6H^5{-}CO.NH^2 + 2C^3H^3N^3O^3$$

biureto — benzamide — acido cianurico

Peraltro riscaldando per un certo tempo il benzoilbiureto al punto di fusione ho potuto riscontrare una traccia di acido cianurico.

L'etere benzoilallotanico preparato secondo le indicazioni di H. v. Pechmann e L. Vannino [1] e tenuto in vaso chiuso con ammoniaca alcoolica concentrata alla temperatura di 40-50°, dopo 12 a 14 ore, dette una sostanza cristallizzata in lamine madreperlacee, che furono ricristallizzate dall'acqua bollente. Si hanno allora aghetti laminari bianchi, lucenti che per le loro proprietà dimostrano essere etere allotanico, benchè il punto di fusione osservato a 185-187° sia un po' basso, a causa di una traccia di benzamide tenacemente aderente. Per via di questa anche l'azoto fu trovato alquanto più basso del calcolato.

Gr. 0,1135 dettero cc. 19,5 di azoto secco a 9°,8 e 770 mm. = = corr. cc. 19,07 = gr. 0,02384 di N.

	trovato	calcolato
N %	21,00	21,21

Nell'alcool ammoniacale da cui fu separato l'etere allofanico si trova la benzamide.

Facendo la reazione in tubo chiuso e a 100° si ha, come per l'etere acetilallofanico, formazione di biureto e di benzamide, che si possono separare molto nettamente per mezzo di etere caldo.

Si giunge a risultati identici con ammoniaca *acquosa concentrata*.

Firenze. Laboratorio di Chimica generale

(1) Berichte Vol. 28, pag. 2383, (1895).

Sulla stabilità di alcuni diazoniocomposti;

nota di G. ODDO e G. AMPOLA.

(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Dopo la scoperta degli isodiazocomposti fatta da Schraube e Schmidt [1], in seguito alle previsioni di Pechmann [2] e Bamberger [3], è stata ripresa la discussione sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nella molecola dei diazocómposti.

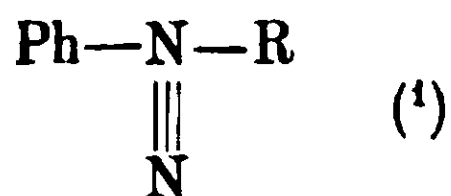
Il concetto di Kekulé [4] che i due atomi di azoto siano trivalenti e legati fra loro per due valenze

$$—N = N—$$

è stato dimostrato insufficiente a spiegare le nuove conoscenze che si sono acquistate. I diazocomposti infatti hanno natura metallica: i loro sali si comportano nei doppi scambi come quelli dei metalli [5]; in soluzione acquosa sia per il comportamento crioscopico [6] che per la conducibilità elettrica [7] si mostrano elettroliticamente dissociati e danno sali doppi e composti peralogenati [8] paragonabili a quelli dei metalli alcalini. E poichè non si conosce nessun composto dell'azoto capace di dar sali in cui questo elemento si mostri trivalente, è necessario ammettere che uno o tutti e due gli atomi di azoto abbiano funzione di ammonio. Fu perciò che V. Meyer e P. Jacobsen nel loro importante trattato, Bamberger [9] e Hantzsch [10] nella vivace e tuttavia feconda polemica sono stati condotti a rievocare una formola che Blomstrand [11], Strecker [12] e Erlenmeyer [13]

(1) Ber. 27, 514.
(2) Ber. 24, 8255.
(3) Ber. 24, 3260.
(4) Lehrbuch d. org. Ch. II, p. 717.
(5) Gazz. chim. ital. 1890, 642
(6) Ber. 1890, 8820.
(7) Ber. 1895, 1787.
(8) Ber. 1895, 1742 e 2754.
(9) Ber. 1895, 444.
(10) Ber. 1895, 1784.
(11) Chemie der Jetztzeit, 272 e Ber. 1875, 51.
(12) Ber. 1871, 786.
(13) Ber. 1874, 1110.

avevano proposta parecchi anni addietro per i diazo normali:

$$\begin{matrix} Ph-N-R \\ \quad \equiv \\ \quad N \end{matrix} \qquad (^1)$$

nella quale un solo atomo di azoto è pentavalente e perciò funziona da ammonio; e su proposta di Hantzsch a questi composti fu dato il nome di diazonio, che noi adotteremo.

Agl'isodiazocomposti fu attribuita l'altra formola:

$$Ph-N=N-R_1 .$$

Ora non tutti i sali dei diversi diazoniocomposti sono dotati di uguale stabilità; però intorno alle cause che influiscono su questa proprietà nella letteratura non esistono che notizie vaghe, fra le quali la più importante è quella che ci fornisce Hantzsch su esperienze di Semple ([2]) che cioè i sali di fenildiazonio, bromobenzendiazonio e triclorobenzendiazonio rispetto alla conducibilità elettrica si mostrano ugualmente stabili, e in questo fatto importante l'autore trova una conferma che il diazonio come jonio è un vero ammonio quaternario.

Avendo uno di noi ([3]) dimostrato in un lavoro precedente che alcuni diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili anche ad elevate temperature, mentre altri non si formano che a temperature relativamente molto basse, ci è sembrato non privo d'interesse per la discussione del modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto nei diazonio, ricercare quale influenza esercitino sulla stabilità la natura e la posizione diversa dei radicali che si trovano nel nucleo aromatico.

Le ricerche furono eseguite in tutti i casi nel seguente modo: una molecola di base veniva disciolta in acqua e acido cloridrico, e sia che di questo si adoperasse un grande eccesso (o anche addirittura acido cloridrico fumante), sia che se ne adoperassero soltanto due molecole (quantità teorica) i risultati ai quali si arrivava erano sempre gli stessi. Dopo avere riscaldato a fiamma diretta e dentro una capsula sino alla temperatura voluta si aggiungeva a poco a poco una molecola di una soluzione titolata e concentrata

([1]) Indichiamo con Ph un radicale fenico qualunque e con R un radicale acido.
([2]) Ber. 1895, 1737 e 1896, 1069
([3]) Oddo, Rend. Acc. Lincei vol. IV, 1° sem., pag. 395 e Gazz. chim. 1895, 827, vol. I.

di nitrito sodico e frattanto si agitava, facendo uso del termometro che si teneva immerso nel liquido per poter conservare costante la temperatura.

Compita la reazione il liquido dopo raffreddamento veniva filtrato e analizzato con la soluzione acquosa di β-naftol e soda a molecole uguali, o leggermente alcalina, e con quella di cloridrato di p-nitroanilina.

Quando si erano formati i diazoniocomposti si ottenevano col primo reattivo gli ossiazo, come bei precipitati rossi, cristallini, solubili negli alcali con colorazione rossa, ovvero semplice colorazione rossa se la soluzione conteneva soltanto tracce del diazonio composto; col secondo reattivo dei precipitati ordinariamente gialli e giallo rossastri, fioccosi, di diazoamidocomposti, che si formavano subito o dopo avere aggiunto la soluzione di acetato sodico o talvolta anche di soda.

Questi due reattivi sono molto sensibili e quando si ottenevano risultati negativi non ci restava alcun dubbio che nella soluzione analizzata non esisteva il diazoniocomposto cercato.

Noi abbiamo tentato di preparare i diazoniocomposti alla temperatura di

100-105°
80- 85°
60- 65°
40- 45°

incominciando da 100-105° per tutte le basi delle quali disponevamo. Quando di una di esse si otteneva ad una data temperatura una copiosa formazione di diazonio, non si cimentava alle temperature inferiori. Se invece si otteneva scarso precipitato di ossiazo e amidoazo o soltanto colorazione rossa del liquido con β-naftolato sodico, si ripeteva l'esperienza a temperature inferiori di 20°, e in tutti i casi allora con i due reattivi si sono formati precipitati abbondanti più o meno.

Ecco i risultati ottenuti :

A 100-105°

si trasformarono nei diazoniocomposti e diedero precipitato abbondante con i due reattivi le basi :

p-nitroanilina
m-nitroanilina
p-cloroanilina
dinitroanilina (1 NH_2 , 2 , 4)
nitrotoluidina (1 NH_2 , 4 , 5)
nitrotoluidina (1 NH_2 , 4 , 6)

diedero scarso precipitato con i reattivi o soltanto colorazione rossa col β-naftolato sodico

m-cloroanilina
m-bromoanilina
o-nitroanilina
acido p-amidobenzoico
nitrotoluidina $NO_2 . CH_3 . NH_2$ 1 , 5 , 2.

A 80-85°

fornirono precipitato abbondante con i due reattivi la :

m-cloroanilina
m-bromoanilina
o-nitroanilina
l'acido p-amidobenzoico
nitrotoluidina ($NO_2 . CH_3 . NH_2$ 1 , 5 , 2)

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β-naftolato sodico la :

anilina
p-toluidina
α-naftilammina
β-naftilammina.

A 60-65°

precipitato abbondante si ottenne con

anilina
p-toluidina
α-naftilammina
β-naftilammina

e precipitato scarso o soltanto colorazione rossa con β-naftolato sodico da

o-toluidina
p-xilidina.

a 40-45°

Anche la p-xilidina fornì precipitato abbondante con i due reattivi.

Noi abbiamo tentato inoltre di misurare la velocità di decomposizione dei sali di diazonio puri, in soluzione acquosa, sia a 100° che a 25°. Però la grande difficoltà che s' incontra per ottenere anche a 0° sali ugualmente puri, che si possano disseccare completamente e i cui diversi equivalenti disciolti in acqua distillata diano soluzioni neutre o ugualmente acide, ci ha fatto smettere subito queste ricerche.

I risultati ai quali siamo arrivati ci sembra che abbiano un certo interesse per discutere sul modo come sono aggruppati fra di loro i due atomi di azoto.

Dalle nostre esperienze si può ricavare che sulla temperatura alla quale i diazoniocomposti si possono formare e perciò essere stabili influiscono :

1° La natura delle catene che si trovano nel nucleo della benzina.

2° La loro posizione rispetto al gruppo diazonio.

Partendo infatti dall'anilina, dalla quale s'incomincia ad ottenere abbondante formazione di diazonio a 60°, si osserva che quando al nucleo benzenico si attaccano radicali negativi, come —Cl, —Br, $—NO_2$, $—CO_2H$, mentre le ammine danno sali più instabili, invece i diazoniocomposti si possono formare ed essere stabili a temperature superiori ai 60°, e per tutte basta citare la dinitroanilina che si unisce difficilmente con gli acidi, mentre poi si trasforma in grande quantità nel diazoniocomposto corrispondente anche a 100-105°.

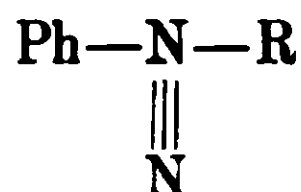
Se viceversa sono legati al nucleo benzenico degli alchili i diazoniocomposti si possono ottenere a temperature tanto più basse quanto maggiore è il numero degli alchili, e così della xilidina abbiamo potuto ottenere il diazonio non al di sopra dei 40° che è

la temperatura più bassa raggiunta per tutte le basi che abbiamo preso in esame.

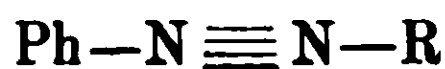
Il secondo fatto che merita attenzione è che sulla temperatura di formazione influiscono anche la posizione delle catene laterali: si formano a temperatura un po' più elevata i paraderivati, poi i meta e successivamente gli orto che sono i più instabili. Ciò abbiamo constatato con le tre nitroaniline, con i tre acidi amidobenzoici, con le p-cloro e m-cloroaniline, le p- e o-toluidine. E conformemente l'o-diazoniofenol è meno stabile del p-diazoniofenol, come hanno dimostrato recentemente Hantzsch e Davidson [1].

È evidente dunque che l'asserzione di Hantzsch che tutti i diazoniocomposti come ammonii quaternarii sono ugualmente stabili non corrisponde ai fatti; e tra il diazonio della dinitroanilina che si può formare a 100-105° e quella della xilidina che si può formare a non più di 40° esiste notevole differenza. Questa asserzione inoltre lascerebbe presupporre la possibilità dell'esistenza dei diazoniocomposti della serie grassa che nel fatto non esistono.

E se alla formola proposta da Blomstrand

$$\begin{array}{c} Ph-N-R \\ ||| \\ N \end{array}$$

togliamo questa unica argomentazione a favore, troviamo che essa è del tutto insufficiente a spiegare questa grande anomalia che si riscontra nei diazoniocomposti. Può infatti una base, specialmente con un azoto quaternario, risentire pochissimo l'influenza di nuovi radicali, specialmente se questa si esercita indirettamente, come nel caso dei composti ciclici; ma non avviene mai che uno o più radicali fortemente negativi ne aumentino la basicità, mentre uno o più radicali positivi la facciano diminuire.

Occorrono concetti nuovi ed è perciò che noi siamo indotti a proporre per i diazoniocomposti la formola

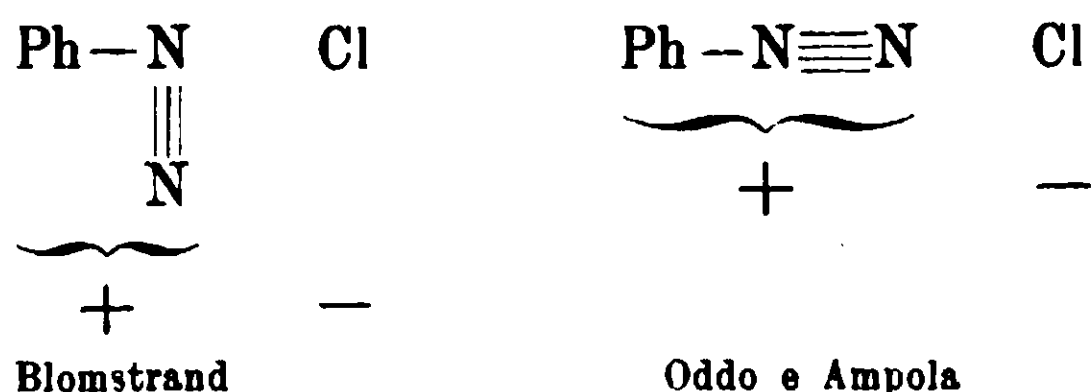
$$Ph-N \equiv\!\equiv N-R$$

in cui i due atomi di azoto sono pentavalenti e tutti e due con funzione di ammonio.

[1] Berichte 1896, 1522.

Le ragioni che ci conducono ad ammetterla sono le seguenti:

1° Nel comportamento crioscopico e nella conducibilità elettrica il numero degli joni che si possono mettere allo stato libero con questa formola è perfettamente eguale a quello che si ha con la formola di Blomstrand, perchè considerando come radicale negativo anche il radicale benzenico, esso non è jonizzabile:

$$\underbrace{\begin{matrix} Ph-N \\ \| \! | \\ N \end{matrix}}_{+} \quad \overset{Cl}{-} \qquad\qquad \underbrace{Ph-N\equiv N}_{+} \quad \overset{Cl}{-}$$

Blomstrand — Oddo e Ampola

2° Essa ci dà completamente spiegazione del fatto da noi constatato e che finora abbiamo chiamato anomalia.

È noto infatti che il nucleo benzenico si comporta come un radicale negativo, e basterà perciò rammentare che mentre la metil-, dimetil-, trimetilammina sono basi successivamente più energiche, viceversa la fenilammina è una base abbastanza energica, la difenilammina dà sali che si dissociano facilmente con l'acqua e la trifenilammina è un corpo indifferente.

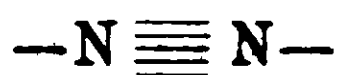
Questo potere negativo cresce con l'introduzione di radicali negativi nel nucleo, e ciò dimostrano i seguenti esempi: la tricloroanilina e la tribromoanilina danno sali molto instabili; mentre la clorobenzina non reagisce con l' NH_3, nei composti aromatici polisostituiti con radicali negativi questa reazione si compie quasi con la medesima facilità che coi cloruri acidi sia con NH_3, sia con le ammine, come l'anilina, l'idrazina ecc.; e finalmente il trinitrobenzolo è un vero acido, capace di dare un sale, sostituendo uno degli atomi d'idrogeno del nucleo con potassio:

$$C_9H_2K(NO_2)_2 + CH_3OH + {}^1/_2\, H_2O$$

composto ottenuto da Lobry de Bruyn [1] e studiato recentemente da V. Meyer [2].

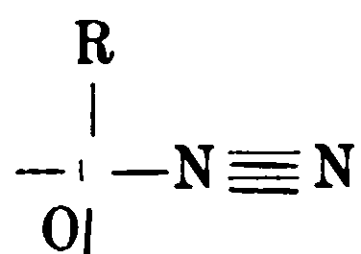
[1] Rec. d. Tr. Ch. XIV, 89.
[2] Ber. 1896, 848.

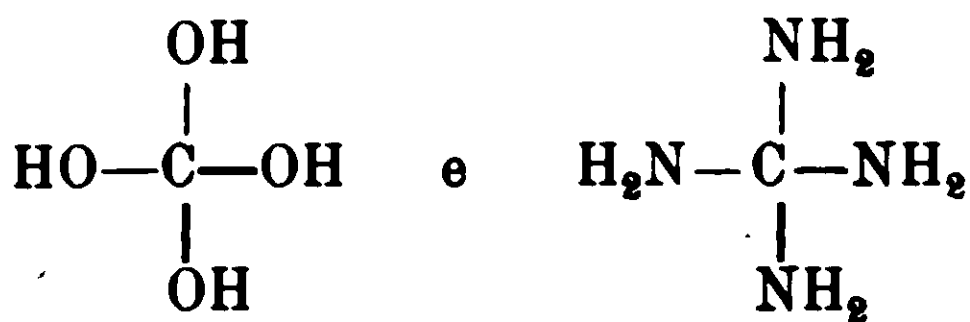
Appare quindi evidente che nel gruppo del diammonio

$$-N \equiv N-$$

col crescere del potere negativo del radicale aromatico deve crescere la stabilità della molecola, perchè questo radicale negativo, che non è un jone, tende tuttavia a dare anche dalla sua parte alla molecola la natura di un vero sale.

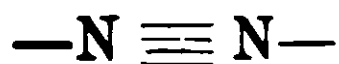
Si potrebbe obbiettare che secondo questo concetto anche le amidi degli acidi dovrebbero fornire dei diazoniocomposti; però questa obbiezione viene distrutta dall'altro fatto da noi osservato, dell'influenza cioè della posizione sulla stabilità del nucleo diazoico, influenza che si svolge nello stesso senso del processo di eterificazione degli acidi aromatici polisostituiti, studiati da V. Meyer e i suoi allievi.

Infatti l'ossigeno per due valenze e l'altro radicale che sono legati allo stesso atomo di carbonio che dovrebbe portare anche il diazonio

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ -\text{C}-N \equiv N \\ O| \end{array}$$

possono esercitare su quest'ultimo quella stessa influenza che esercitano fra di loro i quattro ossidrili e i quattro $-NH_2$ nei composti

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ HO-C-OH \\ | \\ OH \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ H_2N-C-NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

che non si sono potuti ottenere.

Conchiuderemo accennando che anche Bamberger (1) e Hantzsch (2) nei loro numerosi lavori su questo argomento ben tre volte il primo e una volta l'altro accennano alla possibilità di questo aggruppamento

$$-N \equiv N-$$

per i diazoniocomposti, che noi proponiamo; però mai si sono fermati a discuterlo.

Roma. Istituto di Chimica dell'Università.

(1) Ber. 27, 3417; 28, 242 e 444.
(2) Ber. 28, pag. 667 nota.

Contribuzione allo studio micrografico di alcuni cementi italiani;

nota di L. BUCCA e G. ODDO.

(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Il tentativo fatto da Le Chatelier [1] di applicare il microscopio allo studio dei cementi idraulici, benchè sia ben lungi dal chiarirci in modo ben netto la ragione chimica e fisica della loro presa e darci dei criterii di classificazione per la loro bontà, ha però aperto un nuovo campo di ricerche, dal molteplice contributo delle quali, accompagnato dagli esperimenti sintetici, si potrà col tempo far molta luce in questa parte ancora molto oscura della chimica industriale.

Siccome ogni nuovo contributo, per quanto piccolo, può giovare ad affrettare la soluzione dell'arduo problema, così abbiamo creduto utile pubblicare i risultati delle ricerche microscopiche su alcuni cementi italiani delle fabbriche più importanti, sui quali sono state anche eseguite delle ricerche chimiche da uno di noi e Manzella [2].

Chiameremo questi cementi naturali, perchè ottenuti direttamente dalla cottura di marne più o meno ricche di argilla. Ci limiteremo per ora a intrattenerci dei cementi a lenta presa. Il materiale di partenza, ossia le marne, al microscopio ci presentano la struttura delle roccie detritiche, con frammenti di calcare, raramente quarzo e con una pasta molto oscura, formata principalmente da elementi argillosi. Frequenti sono i resti fossili, principalmente foraminiferi.

Incominciammo a studiare il materiale cotto ancora massiccio, come viene estratto dal forno. Esso presenta l'aspetto di una roccia basaltica, raramente con apprezzabili elementi, più frequentemente vitreo, scoriaceo, color verde oscuro.

(1) Le Chatelier, " Recherches éspérimentales sur la Constitution des mortiers hydrauliques ". Ann. d. Mines, 1887, pag. 345.

(2) Oddo e Manzella, " Ricerche su alcuni cementi italiani ed esteri ". Rend. d. Accademia Lincei, vol. IV, 2° sem., p. 19 e Gazz. chim. ital. XXV, II, p. 101. — " Ricerche sui fenomeni che avvengono durante la presa dei cementi ". Ibidem, vol IV, 2° sem., p. 38 e Gazz. chim. ital. XXV, II. p. 113.

Cemento dello Stabilimento Filippo Savelli.

Un preparato di questo cemento osservato alla lente rassomiglia ad una arenaria, ossia ci presenta dei granuli incolori rilegati da una pasta grigiastra o giallastra. Nella massa del preparato sono poi distribuiti irregolarmente dei granuli oscuri, o completamente opachi, residui della roccia non cotta. Al microscopio vediamo risolversi la pasta della suddetta arenaria in un aggregato granulare, i cui singoli granelli, per lo più arrotondati, presentano un rilievo molto marcato e però una refrazione più forte dei granuli della nostra arenaria; qualche volta lasciano distinguere un contorno regolare in forma di quadrati o di rettangoli, con un accenno di sfaldatura secondo il lato più piccolo: alla luce polarizzata presentano doppia refrazione abbastanza forte, ed una estinzione parallela ai lati. Bisogna riferirli con molta probabilità al sistema trimetrico. L'insieme di questi cristallini a contorno marcato, non che una minutissima granulazione microfelsitica che s'interpone tra di essi, con debole ingrandimento nel loro insieme si presenta come una massa grigiastra omogenea.

I granuli delia nostra arenaria ci si presentano a contorno irregolare, e attraversati da linee di frattura irregolari e disordinate. Alla luce polarizzata ci si presentano o perfettamente isotropi, o con una leggera interferenza, che per la sua irregolarità si farebbe attribuire a fenomeni meccanici di pressione; ma che a fortissimo ingrandimento si svela come dovuta a inclusioni sottilissime, o ad una interna devetrificazione della sostanza dei granuli della nostra arenaria.

La parte giallastra della massa, di cui fu fatto parola sopra, a luce polarizzata interferisce, ma irregolarmente. Un maggiore ingrandimento ci spiega come essa sia costituita da una sostanza scoriacea, giallastra, omogenea, che non influisce sensibilmente sulla luce polarizzata; ma che racchiude alcuni di quei cristallini ortorombici di cui or ora abbiamo parlato.

Volendo fare un confronto col cemento studiato da Le Chatelier [1], i granuli della nostra arenaria corrisponderebbero ai suoi cristalli incolori pseudocubici e da lui riferiti ad un silicato tricalcico. I

[1] Op. cit., pag. 413.

cristallini ortorombici della massa costituirebbero il riempimento a forte doppia refrazione, da lui ritenuto come il fondente dei cripseudo-cubici; e in parte anche ai cristalli piccolissimi (indicati con *b*).

Facendo agire l'acqua per 24 ore su questa preparazione, vediamo formarsi attorno al margine di essa una grande quantità di cristallini incolori, trasparentissimi, ora lamellari e in forma rombica; o più spessi, e allora facentesi riconoscere per cristallini prismatici monoclini: interferiscono vivamente a luce polarizzata. Questi cristallini vengono accompagnati anche da una sostanza gelatinosa, che potrebbe essere silice gelatinosa, ma più probabilmente un silicato complesso.

Seguitando a fare agire l'acqua sulla preparazione per parecchi giorni, l'attacco avviene su tutta la parte chiara del preparato, dando origine, a quei cristallini e a nuova formazione di gelatina.

Se sottoponiamo poi all'esame microscopico un preparato fatto con un cemento dopo la presa e l'esposizione sott'acqua per parecchi giorni, notiamo una massa più o meno grigiastra, che a piccolo spessore diventa già opaca: e molti granuli interclusi. Questi granuli difficilmente sono limpidi, per lo più si fanno riferire a quelle parti giallastre del cemento non attaccate dall'acqua. Sorprende però come la grandezza di questi granuli sia maggiore di quelli del cemento soltanto cotto, non solo, ma superiore a quanto lo comporterebbe l'operazione della crivellazione, che non permette la presenza di granuli tanto grandi. Ora studiando attentamente questi granuli grossetti si vede che non sono omogenei, ma fatti dall'accumulo di un gran numero di granuli più piccoli. Allora il fenomeno non sorprende più perchè abbiamo da fare con formazioni posteriori all'impasto ancora liquido, hanno avuto l'agio di avvicinarsi e di accollarsi gli uni agli altri per formare delle vere colonie.

Il resto della massa che rilega questi granelli è di una sostanza ricca di granulazioni microfelsitiche, che a luce polarizzata si risolve in parte non attiva e in parte attiva. Quest'ultima è formata da un aggregato più o meno scaglioso, o granulare più difficilmente cristallino. In certi punti si scorgono delle laminette perfettamente esagonali di idrato calcico.

Società anonima, Casal Monferrato.

Al microscopio un preparato di questo cemento si presenta completamente granulare. I granuli sono a contorno irregolare, e a dimenzioni variabili. Generalmente non agiscono sulla luce polarizzata, o presentano quella debolissima interferenza, che come fu sopradescritto, deve attribuirsi a inclusioni o a devetrificazioni. Si nota altresì che i granuli più grossi tendono a fratturarsi per fornirci granuli più piccoli; e i più piccoli sono disposti tra di loro in tale modo da lasciare intravedere che debbano essere provenuti dalla rottura di più grossi pezzi. L'impressione generale è che tutti i granuli si siano formati dalla disgregazione per ritirata di una sola massa omogenea e possiamo anche dire di una specie di vetro.

In questo fondo noi troviamo i soliti granuli oscuri, le macchie giallastre di cui avemmo precedentemente occasione di parlare e finalmente delle parti cristalline, che solo a luce polarizzata vengono notate. Sono a sezione quadrata o rettangolare, e con le proprietà dei cennati cristallini ortorombici, isolati o più spesso raggruppati in parecchi e allora regolarmente orientati a costituire degli elementi di maggiore mole: altre volte invece in aggregati polisintetici a musaico.

Volendo fare un confronto colla descrizione del cemento di Le Chatelier, dovremmo riferire la massima parte del nostro cemento ai cristalli pseudo-cubici, mentre la sostanza intermedia è in quantità così scarsa da non poterci spiegare l'ipotesi di quel chimico, il quale considera questa sostanza intermedia come il solvente che determina la precipitazione dei cristalli pseudo-cubici.

Coll'acqua questo preparato ci dà le stesse formazioni cristalline e la stessa gelatina come il preparato del cemento precedente.

Passiamo a studiare il cemento già impastato e che è stato sommerso nell'acqua per una settimana. In esso scorgiamo una pasta quasi incolora racchiudente dei granuli incolori per lo più piccolissimi, e altri più grossi, verdastri o giallastri, formati per lo più dall'agglomerazione di altri piccoli. Il paragone con il cemento precedente ci fa comprendere di essere avvenuto qualche cosa di simile. Infatti i granuli più grossi possono considerarsi come le parti non attaccate del cemento cotto: invece la pasta è di formazione secondaria, tanto per la parte omogenea, che per i granelli che essa racchiude.

A luce polarizzata questa massa ci mostra pochi punti inattivi completamente; generaimente le parti polarizzanti sono a contorno irregolare.

G. Cerrano e C.° Casal Monferrato.

Il preparato di questo cemento al microscopio ci si presenta como un fitto aggregato granulare, senza che si noti un qualsiasi cemento che rileghi i varii granuli. Da ciò anche la facoltà di disgregarsi per ridursi in polvere durante la preparazione. I granuli sono per lo più incolori e trasparentissimi; altravolta inveco ci si presentano brunicci, come intorbidati da una minutissima polvere, una vera fuligine. Questi ultimi granelli sono associati a costituire delle chiazze più o meno estese corrispondenti alle macchie scoriacee giallastre, che abbiamo osservato negli altri cementi.

A luce polarizzata si scorge che molti di questi granuli interferiscono e molto forte, e laddove è possibile rintracciare un qualche contorno regolare, là notiamo l' estinzione parallela e le proprietà di quei cristallini che altrove abbiamo riferito al trimetrico. I granuli inerti sulla luce polarizzata sono molto scarsi e ci offrono anche quei fenomeni di debole interferenza, attribuiti da noi a inclusioni o a devetrificazioni.

L' azione dell' acqua su questo preparato ci dà le stesse forme cristalline e la stessa gelatina di cui sopra.

Il preparato del cemento dopo una settimana di presa presenta al solito dei granuli giallastri o verdastri formati dall'accumulo di granuli più piccoli: inoltre della pasta molto simile nel comportamento e nell'aspetto a quella dei cementi precedenti.

Lo studio di questi soli tre cementi non ci permette di ricavare delle leggi d'indole generale riguardo alla struttura dei cementi e alla natura dei singoli elementi. Esso ci mostra infatti che i così detti cristalli 'pseudo–cubici, ai quali Le Chatelier attacca somma importanza, considerandoli come gli elementi essenziali per la presa dei cementi, non sono invece sempre i dominanti. Ancora meno sostenibile è, per questi cementi studiati, l'ipotesi di Le Chatelier, secondo la quale le parti di cemento attive sulla luce polarizzata

abbiano funzionato come solvente per la formazione dei cristalli pseudo-cubici di silicato tricalcico e siano inattivi per la presa. Infatti secondo tale ipotesi il terzo cemento (G. Corrano e C.°), costituito principalmente da parti attive alla luce polarizzata, non dovrebbe far presa ; mentre al contrario è uno dei migliori cementi italiani.

Pur ammettendo che i cementi sintetici, quali sono quelli studiati da Le Chatelier, presentino una struttura più costante, abbiamo visto che nei cementi naturali la struttura è variabilissima; e per essi sarebbe impossibile spiegare la presa con le reazioni immaginate da Le Chatelier, e da lui date in modo troppo assoluto come dimostrate.

Quali sono però le spiegazioni che darebbero queste nostre ricerche ? Quali le interpretazioni con questo studio dei cementi italiani ? Di ciò ci occuperemo in un prossimo lavoro intrapreso in più larga scala, e con materiale più abbondante.

Per ora abbiamo voluto costatare il fatto che lo studio di Le Chatelier riguarda un tipo di cementi troppo isolato, e che non si può prendere affatto come tipo generale.

Roma. Istituto di Chimica dell'Università.

Contributo allo studio dei nitrofenossiacidi;

comunicazione di A. PURGOTTI.

(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Si deve ad Heintz [1] l'origine della sintesi di questa classe di composti che consiste nel trattare gli alcoolati con l'acido monocloroacetico.

In seguito parecchi chimici si sono occupati di questo argomento come Erlenmayer [2], Schreiber [3], Giacosa [4], Fritsche [5], Saarbach [6].

(1) Ann. **109**, 489.
(2) Zeitschrift 1862, p. 187.
(3) „ 1865, p. 371.
(4) Journal Prakt. Ch. 1879 **19-20**, p. 267.
(5) Gazz. chim. ital. voi. IX, p. 471.
(6) Journal Prakt. Ch. 1880, p. 151.

Fritsche fu il primo che generalizzò la sintesi ai fenoli estendendola ai tre mononitrofenoli.

La sintesi partendo dai nitrofenoli è più difficile di quella operata con il semplice fenolo; tanto che, mentre quest'ultimo reagisce alla temperatura ordinaria con l'acido cloroacetico, i nitrofenoli invece richiedono una temperatura elevata.

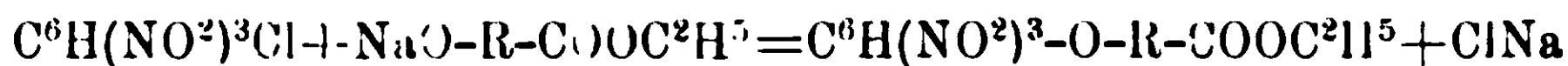
Con l'aumentare delle sostituzioni nitriche nel nucleo aromatico crescono le difficoltà per compiere la sintesi tanto che operando con il trinitrofenolo ordinario o acido picrico non si effettua veruna reazione.

La reazione dei mononitrofenoli può essere espressa dalla seguente equazione:

$$C^6H^4(NO^2)ONa + ClCH^2\text{-}COONa = C^6H^4(NO^2)O\text{-}CH^2COONa + NaCl$$

Io pensai che invertendo la reazione si potesse arrivare anche con i fenoli polisostituiti alla sintesi predetta facendo reagire sui derivati sodici degli eteri degli ossiacidi il cloruro di picrile.

La reazione sarebbe stata espressa dalla seguente equazione:

$$C^6H(NO^2)^3Cl + NaO\text{-}R\text{-}COOC^2H^5 = C^6H(NO^2)^3\text{-}O\text{-}R\text{-}COOC^2H^5 + ClNa$$

Contrariamente però alle mie previsioni avendo provato con il derivato sodico dell'etere glicolico e con quello dell'acido lattico non si effettuò reazione veruna ed i due prodotti rimasero pressochè inalterati.

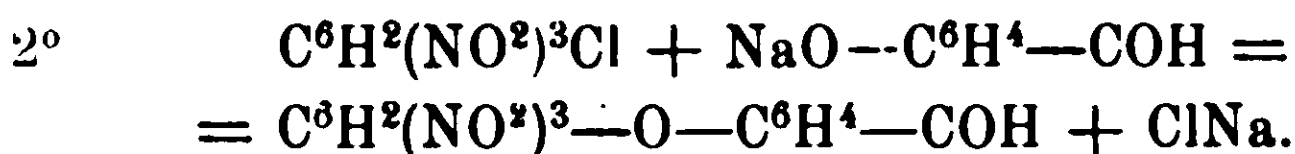
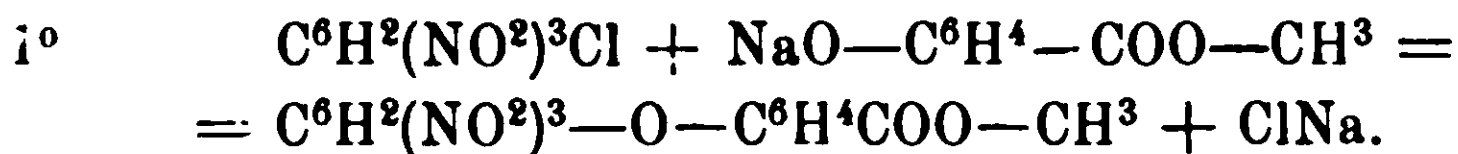
Dopo avere esperimentato riscaldando i due prodotti nella benzina bollente, cercai se elevando la temperatura si ottenesse miglior risultato e perciò impiegai dapprima il toluene e quindi lo xilene: ma neanche in queste condizioni non si verificò alcuna reazione.

Se gli ossiacidi della serie grassa non si combinano nella maniera indicata gli ossiacidi invece della serie aromatica, o per lo meno l'acido salicilico (il sale su cui io abbia esperimentato) si comporta nella maniera prevista.

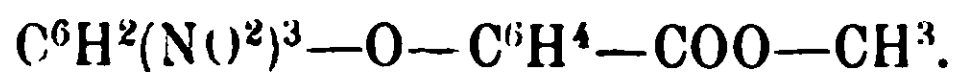
Infatti l'etere metilsalicilico dà luogo luogo alla formazione dell'etere metilico dell'acido 2,4,6-trinitrofenilsalicilico: e come lui si comporta il derivato sodico dell'aldeide salicilica, mentre che l'alcool resta inalterato.

La reazione procede secondo le due seguenti equazioni :

1° $C^6H^2(NO^2)^3Cl + NaO—C^6H^4—COO—CH^3 =$
$= C^6H^2(NO^2)^3—O—C^6H^4COO—CH^3 + ClNa.$

2° $C^6H^2(NO^2)^3Cl + NaO—C^6H^4—COH =$
$= C^6H^2(NO^2)^3—O—C^6H^4—COH + ClNa.$

Sembrerebbe adunque che di fronte al cloruro di picrile esista una netta demarcazione fra gli ossiacidi grassi e quelli aromatici. Sarebbe stato invero necessario osservare se la reazione avveniva ugualmente con gli isomeri dell'acido e dell'aldeide salicilica nonchè con qualche altro ossiacido ed ossialdeide affine di osservare l' estensione di questa reazione; ma distratto da altri lavori nè avendo per il momento l'intenzione di continuare queste ricerche, pubblico ora queste poche osservazioni compiute già da più di un anno e rimaste sospese nell'intenzione di continuarle [1].

Picrilsalicilato di metile

$C^6H^2(NO^2)^3—O—C^6H^4—COO—CH^3.$

Un dato peso di salicilato di metile puro e secco fu disciolto in eccesso di toluene ugualmente secco ed al miscuglio fu aggiunta una quantità calcolata di sodio metallico, in sottili pezzetti, tale da sostituire l'idrogeno dell'ossidrile fenolico del salicilato.

La reazione incomincia anche a freddo con sviluppo d'idrogeno; ma si compie portando all'ebollizione finchè il sodio si sia disciolto completamente.

Sul fondo del pallone si deposita una polvere bianca, costituita dal derivato sodico dell'etere salicilico.

Si aggiunge allora la quantità necessaria di cloruro di picrile e si fa di nuovo bollire per circa mezz'ora, dopo di che la reazione si può ritenere compiuta.

Si filtra per separare il cloruro di sodio formatosi, si lava con toluene bollente e si svapora il liquido da cui si depongono grossi

[1] Fui coadiuvato in queste ricerche dall' egregio dottor A. Braglio allora laureando in chimica pura.

cristalli di un bel colore giallo-ambra commisti a sostanza resinosa Si separano meccanicamente, si asciugano fra carta e si fanno di nuovo cristallizzare o dal toluene o dall'alcool bollente, da cui si ottengono dei piccoli cristalli brillanti di un giallo chiaro.

Essi si fondono a circa 139°, sono poco solubili nell'alcool freddo, assai nel caldo; ugualmente si comportano con la benzina e con il toluene e sono pure assai solubili nell'etere.

All'analisi si ebbero le cifre seguenti:

I. gr. 0,2548 di sostanza dettero di azoto cc. 24 alla temperatura di 10° ed alla pressione di 756.

II. gr. 0,215 dettero di N cc. 21 alla temperatura di 14° ed alla pressione di 760 mm.

III. gr. 0,177 fornirono di CO^2 gr. 0,331 e di H^2O gr. 0,0396.

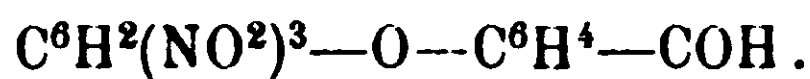
Si ha perciò in 100 parti:

	trovato		calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3-O-C^6H^4-COOCH^3$
C	46,32	—	46.28
H	2,48	—	2,47
N	11,30	11,62	11,57

Furono fatte numerose esperienze per saponificare quest'etere in vista di ottenere l'acido picrilsalicilico libero, ma da tutto risultò l'impossibilità di ottenerlo in quanto che lo sdoppiamento dell'etere è più complesso di quello che in alcool ed acido; infatti si notò sempre la formazione di acido picrico e salicilico.

Si cercò di ottenere l'acido libero per mezzo dell'acido nitroso passando prima per l'ammide, ma non fu possibile ottenere quest'ultima, poichè la soluzione alcoolica dell'etere picrilsalicilico trattata con ammoniaca lasciò immediatamente precipitare una polvere gialla che fu riconosciuta essere della picrilammina.

Aldeide picrilsalicilica

$$C^6H^2(NO^2)^3-O-C^6H^4-COH.$$

Una quantità conosciuta di aldeide salicilica sciolta in alcool fu trattata con quantità calcolata di idrato di sodio pure disciolto in

alcool [1] e quindi si aggiunse la quantità necessaria di cloruro di picrile e si portò il miscuglio per qualche tempo all'ebollizione.

Il cloruro di sodio formatosi fu separato e la soluzione per raffreddamento fornì un'abbondante cristallizzazione di sottili aghetti che furono riconosciuti per picrato di etile.

La soluzione restante separata da questi cristalli fornì per ulteriore evaporazione una sostanza cristallizzata gialla a punto di fusione più elevato del picrato di etile. Separata, pressata fra carta e ricristallizzata dall' alcool fornì dei cristallini gialli aventi un punto di fusione costante di 154°.

Essi sono assai solubili in alcool caldo, poco nel freddo, solubili assai in acido acetico, poco in etere, cloroformio e benzina.

L'analisi fornì le cifre seguenti :

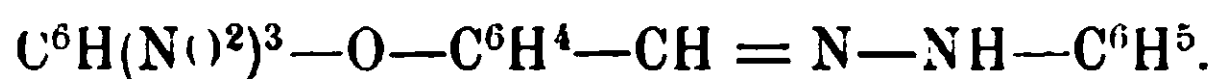
Gr. 0,168 di sostanza fornirono di azoto cc. 18,3 alla temperatura di 21° ed alla pressione di 760 mm.

Gr. 0,2105 di sostanza dettero gr. 0,3609 di CO^2 e gr. 0,0401 di H^2O.

Da cui si ha per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H^2(NO^2)^3-OC^6H^4-COH$
C	46,75	46,84
H	2,11	2,10
N	12,65	12,61

Picrilsalicilfenilidrazone

$$C^6H(NO^2)^3-O-C^6H^4-CH=N-NH-C^6H^5.$$

Questo derivato fu preparato per dimostrare l'esistenza del gruppo aldeidico nel composto sopra descritto.

Si ottiene facilmente sciogliendo a caldo l'aldeide in acido acetico al 50 $^0/_0$ aggiungendo fenilidrazina, e facendo bollire per qualche tempo.

Per raffreddamento si ottiene una massa di minuti cristalli aghiformi, di color giallo oro fusibili a 217°, solubili assai in acido

[1] Non fu impiegato come sopra il sodio metallico per evitare l' azione dell' idrogeno nascente.

acetico concentrato e caldo e pochissimo in tutti gli altri comuni solventi.

Una determinazione di azoto dette i seguenti risultati :

Gr. 0,144 di sostanza dettero di azoto cc. 20,1 alla temperatura di 12^0 ed alla pressione di 756 mm.

Da cui si ha per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^6H(NO^2)^3-O-C^6H^4-CH{=}N-NH-C^6H^4$
N	16,63	16,54

Pavia. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1896.

Sopra un nuovo metodo di determinazione di alcune sostanze per mezzo del solfato d'idrazina;

nota preliminare di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 1 ottobre 1896*).

Il solfato di idrazina per lo stato di purezza in cui si trova in commercio, per il prezzo relativamente non molto elevato è stato preconizzato come un reattivo da potersi impiegare in volumetria.

Se però ben si rifletta sulle proprietà di questa sostanza immediatamente si comprende come il suo uso con gli ordinari metodi volumetrici debba essere ristretto.

Infatti il suo impiego nella jodometria che sarebbe quello che fornirebbe il maggior numero di determinazioni a cui il solfato di idrazina potrebbe esser destinato si trova circoscritto ad un campo limitato in quantochè il solfato di idrazina è decomposto dallo jodio solamente in soluzione alcalina e quindi bisognerebbe agire in presenza del bicarbonato sodico.

Ora anche l'introduzione di quest'ultima sostanza in molti saggi in cui si impiega il metodo jodometrico complicherebbe assai le determinazioni anche per la formazione di precipitati ingombranti.

A parer mio potrebbe sostituire forse vantaggiosamente l'acido ossalico nelle determinazioni con permanganato potassico, qualora

le soluzioni di solfato si mantenessero inalterate indefinitamente o almeno per un tempo più lungo che quelle di acido ossalico.

Io ho istituito a questo riguardo delle esperienze su cui ora per il breve tempo trascorso non posso riferire.

Se adunque con gli ordinari metodi volumetrici il solfato d'idrazina non potrà essere nè largamente impiegato, nè con grande vantaggio; potrà invece, a mio avviso, trovare utile applicazione quando si prenda a considerare la proprietà che possiede di sviluppare solamente azoto puro per l'azione di sostanze ossidanti.

È chiaro che deve esistere un rapporto fra l'ossigeno consumato e l'azoto sviluppato; e poichè il solfato d'idrazina e l'idrato d'idrazina sono stabilissimi e non si decompongono, sviluppando azoto, nè spontaneamente, nè per l'influenza del calore, si è sicuri che tutto l'azoto che si svilupperà a causa dell'azione di un ossidante, non dipenderà che dall'ossidazione dell'idrazina.

Se si calcola perciò il rapporto molecolare fra l'azoto e la sostanza che lo fa sviluppare e si misura la quantità di gas ottenuto, facilmente si conoscerà la quantità di sostanza che ha fatto svolgere un certo numero di cc. di azoto.

E poichè senza ricorrere ai delicati strumenti di fisica per la lettura dei gas, si può anche, con i comuni mezzi di laboratorio, valutare facilmente il decimo di cc., così si ha nelle determinazioni una sufficiente esattezza pari e forse superiore ai migliori saggi volumetrici per via liquida.

Con il metodo che io propongo si vengono adunque ad escludere le soluzioni titolate; e con un buon barometro, un termometro ed una campanella esattamente graduata al decimo di cc., si potranno rapidamente eseguire parecchie determinazioni.

L'apparecchio che io ho trovato più conveniente per procedere alla decomposizione dell'idrazina e per raccogliere l'azoto che si svolge è quello di Schultze e Tiemann a cui ho introdotto qualche modificazione, che ora passerò a descrivere, onde renderlo più adatto allo scopo.

I pochi saggi che in via preliminare io esporrò bastano per dimostrare la bontà del metodo che io propongo, riservandomi in seguito di estenderlo più ampiamente.

Il calcolo da farsi in queste determinazioni è semplicissimo.

Si calcola teoricamente per mezzo dei pesi molecolari, il peso di sostanza equivalente al peso di un cc. di azoto a 0^0 e 760 mm.

Ottenuto questo fattore che sarà costante per ogni sostanza, viene moltiplicato per il numero dei cc. di azoto ridotti a 0° e 760 mm. di pressiono sviluppati da un peso conosciuto di sostanza di cui si voglia conoscere il titolo.

Per brevità di calcolo nei risolvere la nota formola si può adoperare la tavola che si trova nel classico trattato di chimica organica del Piria e che non ho visto riportata, io credo a torto in nessun manuale.

In essa insieme alla tensione del vapor d'acqua alla temperatura compresa fra 0° e 29° è calcolato negli stessi limiti di temperatura il denominatore $760(1+0{,}00367t)$, di maniera che la formola semplicizzata si riduce a

$$V = \frac{v(H-f)}{d}$$ [1]

t	*d*	*f*	*t*	*d*	*f*	*t*	*d*	*f*
0°	760	4,6	10°	787,9	9,2	20°	815,8	17,4
1°	762,8	4,9	11°	790.7	9,8	21°	818,6	18,5
2°	765,6	5,3	12°	793,5	10,5	22°	821,4	19,7
3°	768,4	5,7	13°	796,3	11,2	23°	824,2	20,9
4°	771,2	6,1	14°	799,0	11,9	24°	826,9	22,2
5°	773,9	6,5	15°	801,8	12,7	25°	829,7	23,5
6°	776,7	7,0	16°	804,6	13,3	26°	832,5	25,0
7°	779,5	7,5	17°	807,4	14,4	27°	835,3	26,5
8°	782,3	8,0	18°	810,2	15,4	28°	838,1	28,1
9°	785,1	8,6	19°	813,0	16,3	29°	840,9	29,8

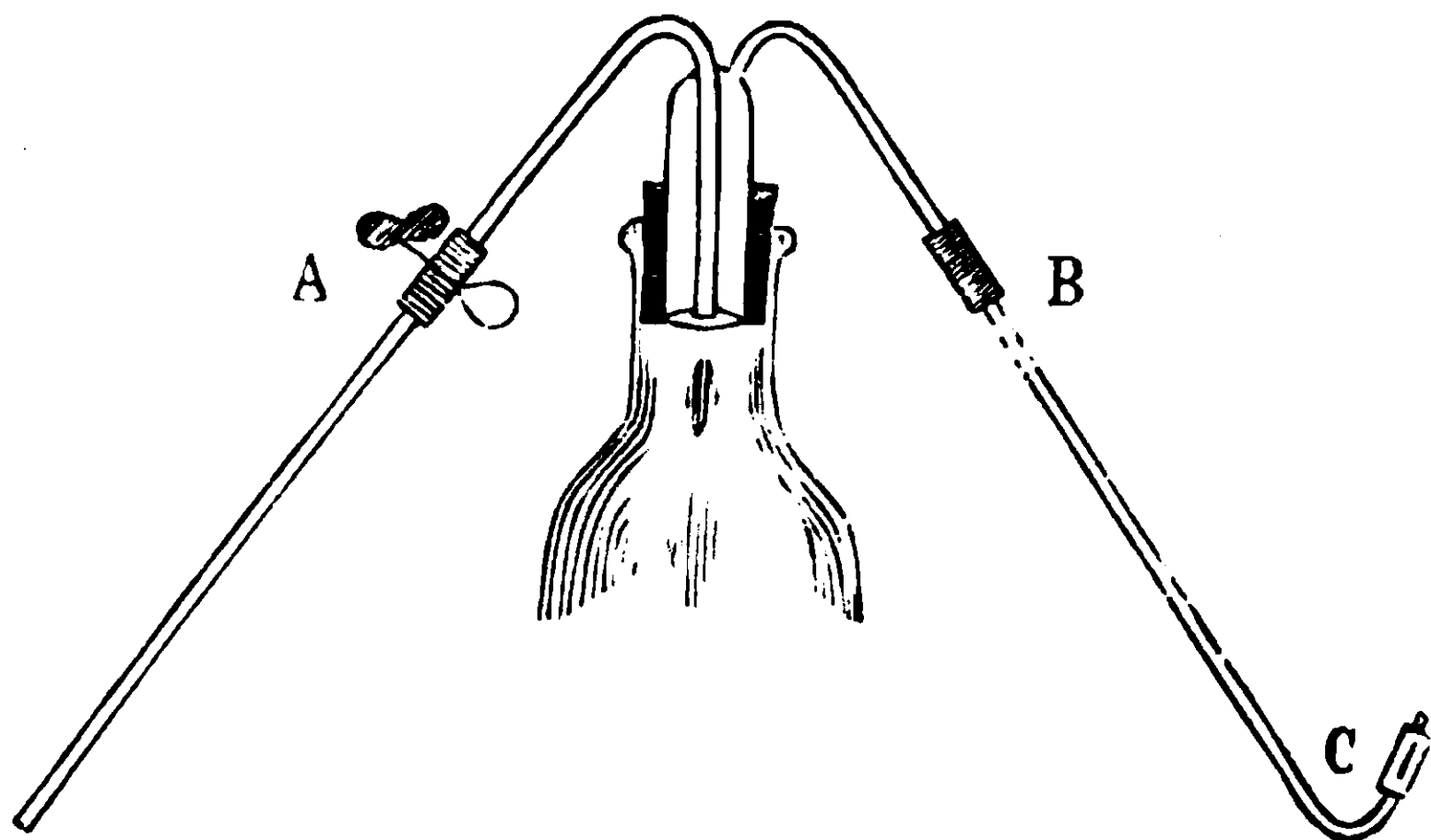
Come ho già menzionato l'apparecchio di cui mi servo è quello di Schultze e Tiemann che ho leggermente modificato.

[1] Credo utile riportare la tavola suddetta anche perchè le tavole del Lunge impiegate nelle industrie e riportate nell' Agenda du Chimiste oltre al non essere sufficientemente esatte non mi sembrano nè molto comode, nè molto rapide ad adoperarsi.

L' apparecchio originario infatti con il tappo a due fori dopo qualche tempo non è più a tenuta perfetta; tanto che per ovviare a questo inconveniente si sono costruiti appositi palloncini con le due tubulature saldate.

Se questi però corrispondono bene allo scopo di impedire che l'aria possa rientrare allorchè si produce la rarefazione nel pallone, in pratica non corrispondono troppo bene per la difficoltà che si ha nell' introdurre la soluzione da analizzare e sono poi del tutto inadatti se si volesse introdurre una sostanza solida.

La modificazione che io vi ho apportato consiste nell'impiegare un tappo di gomma a un solo foro centrale in cui si fa entrare forzatamente un tubetto del diametro di circa 1 cm. e della lunghezza di circa 5 a cui sono saldate due tubulature laterali, una delle quali assottigliandosi sino a terminare un forellino sottile passa entro il tubo centrale arrestandosi vicino all'orlo inferiore e serve per l'introduzione del reattivo allorchè si è prodotta la rarefazione nel pallone [1].

La presente figura spiegherà meglio la disposizione dell' apparecchio.

La tubulatura laterale B ricurva in basso ed ivi rivestita di un tubo di gomma, onde evitare le rotture, pesca in un bagno d'acqua;

[1] Tali tubetti vengono costruiti dal meccanico del laboratorio di chimica generale d Pavia signor Carlo Mangiai.

serve per lo sviluppo dei gas ed è stata munita di una valvola di Kroenig C, che allorchè è fatta con tubetto di gomma a pareti molto spesse funziona parecchio tempo perfettamente senza che vi sia bisogno di rinnovarla troppo presto ([1]).

L'applicazione di questa valvola è molto utile, poichè rende l'apparecchio per così dire automatico e sopprimendo la pinza in B evita il pericolo che il turacciolo, allorchè il liquido nel pallone è all'ebollizione e vi è forte sviluppo di gas, sia gettato in aria con projezioni di spruzzi di liquido bollente.

Allorchè scacciata tutta l'aria dal pallone e ritirata la fiamma si produce il vuoto la valvola impedisce all'acqua del bagno di entrare; e dopo che per la tubulatura A si è introdotto il reattivo ed il contenuto del pallone è di nuovo portato all'ebollizione, la valvola lascia uscire liberamente il gas senza che l'operatore, come nel caso dell'apparecchio originario, debba attentamente osservare il momento in cui il gas ha raggiunto una tensione sufficiente per passare nella campanella.

L'apparecchio così modificato oltre all'essere a tenuta perfetta è scevro da qualunque pericolo.

Con questo metodo si potranno dosare, in generale, tutte le sostanze ossidanti, salvo a trovare le condizioni migliori; ossia o impiego del solfato di idrazina neutro, o acido, o alcalino.

Ora mi limito ad esporre alcuni risultati ottenuti per il dosaggio del rame, dell'acido cromico e del biossido di manganese.

Prima di procedere a qualunque determinazione è necessario preparare una soluzione di solfato d'idrazina quasi satura alla temperatura ordinaria, ossia di circa il 3 per cento.

L'acqua impiegata deve esser bollita per lungo tempo per scacciar l'aria disciolta e sarà bene anche far bollire per qualche tempo la soluzione.

([1]) Qualora non si disponesse di un tubetto di gomma a pareti grosse, la valvola potrà essere ugualmente costruita con un tubetto a pareti sottili, purchè vi si introduca per tutta la sua lunghezza un tubicino di vetro che entri a dolce sfregamento nel foro del tubo di gomma.

È necessario anche provvedersi di una bottiglia di acqua distillata privata pure di tutta la sua aria per mezzo dell' ebollizione.

Determinazione del rame.

Le soluzioni ramiche vengono ridotte dal solfato di idrazina in presenza di soluzioni alcaline, idrato o carbonato di sodio, dopo prolungata ebollizione a rame metallico, nel mentre che si sviluppa azoto.

Da numerose esperienze eseguite risultava che si aveva sempre un leggero eccesso di azoto; ed osservando attentamente l' andamento della reazione osservai che prolungandola anche per molto tempo lo sviluppo di tenuissime quantità di azoto non si arrestava mai. Ciò era dovuto, senza dubbio, al fatto che il rame in tenue proporzione è disciolto dai sali dei metalli alcalini e che per conseguenza l' idrazina era sempre in presenza di tenui quantità di sale di rame con cui reagiva.

Le soluzioni alcaline adunque non si prestavano allo scopo.

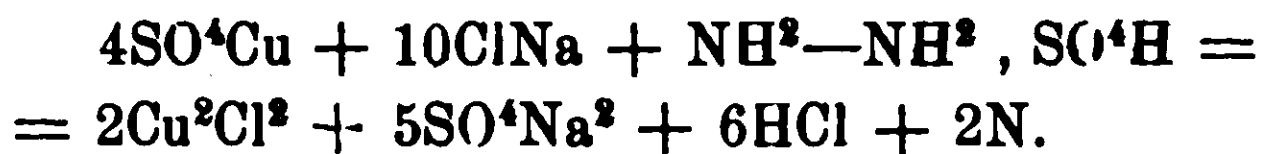
Tentai di impiegare soluzioni neutre ed in questo caso la riduzione si arresta al sale rameoso; però se si ottenevano discreti risultati con il cloruro ramico non si poteva il metodo applicare al solfato di rame ed in genere ai sali ad acido ossigenato, perchè questi non danno sali rameosi.

Dopo parecchi tentativi risolvei il quesito mercè l' aggiunta di una soluzione di cloruro di sodio.

In queste condizioni anche il solfato di rame in presenza di cloruro di sodio viene ridotto dal solfato d'idrazina a cloruro rameoso che si combina o con il cloruro di sodio in eccesso per formare un sale doppio solubile, ovvero si discioglie nell' acido cloridrico che si libera nella reazione ottenendo così una soluzione incolora. I risultati ottenuti sono soddisfacentissimi se si pensa anche che il rame è uno dei metalli che più difficilmente si dosa con esattezza rigorosa tanto che se si confrontano anche i risultati ottenuti da Classen con il metodo elettrolitico, certo uno dei migliori, si trova che, quantunque eccellenti, sono pure inferiori a quelli ottenuti da lui per gli altri metalli.

I sali ramici essendo ridotti a rameosi dal solfato d'idrazina nelle condizioni esposte, avremo che fra il rame e l' azoto sviluppato esisterà la relazione di 63,3 di Cu per 7 di N.

Infatti la reazione può essere così espressa:

$$4SO^4Cu + 10ClNa + NH^2{-}NH^2, SO^4H =$$
$$= 2Cu^2Cl^2 + 5SO^4Na^2 + 6HCl + 2N.$$

Per conseguenza un cc. di azoto a 0° e 760 mm. equivarrà a gr. 0,011313 di rame ([1]).

1° *Saggio.* — Gr. 1,04 di solfato di rame vennero introdotti nel palloncino; disciolti nell'acqua distillata vennero addizionati di un eccesso di una soluzione satura di cloruro di sodio.

Scacciata l'aria dall' apparecchio mercè l' ebollizione per aspirazione si introdussero circa 20 cc. di solfato d' idrazina lavando il bicchiere che lo conteneva con acqua distillata e bollita nella quantità di circa 10 cc. aspirando anche quest' acqua per introdurre nel pallone tutto il solfato.

Si portò di nuovo all'ebollizione e l'azoto sviluppato fu raccolto in una campanella graduata ripiena d'acqua.

Si mantenne l'apparecchio all'ebollizione sino a che non si notò più produzione di azoto e che il liquido del pallone era divenuto incoloro.

La campanella fu allora immersa in un ampio cilindro pieno di acqua in cui si mantenne per vario tempo affinchè il gas assumesse una temperatura costante.

Si procedè quindi alla lettura della temperatura, della pressione e del volume del gas raccolto e si ebbe:

V cc. 25 P a 0° 758 *t* 15°

Applicando la formola avremo che il volume dell' azoto a 0° e 760 mm. è di co. 23,23, per cui

$$\frac{23,23 \times 0,011313 \times 100}{1,04} = 25,27$$

Per cui si ha che il rame trovato nel solfato esaminato è di gr. 25,27 $^0/_0$ invece di 25,39 percentuale del rame contenuto nel solfato puro.

2° *Saggio.* — Si impiegarono gr. 1,5 di solfato di rame che trat-

([1]) Per peso di un cc. di azoto si è adottata la cifra di 0,0012511 secondo le ultime determinazioni di Lord Rayleigh e Ramsay.

tati come sopra dettero di azoto cc. 39,1 alla pressione di 720,7 ed alla temperatura di 20°,3 [1].

Il volume di azoto ridotto a 0° e 760 è di cc. 33,28, per cui

$$\frac{33,28 \times 0,011313 \times 100}{1,5} = 25,09$$

3° *Saggio.* — Solfato di rame gr. 1,482.

Azoto cc. 36,2 alla temperaturà di 17° ed alla pressione a 0° di 754 mm.

Il volume di azoto a 0° e 760 è di cc. 33,15; per cui

$$\frac{33,15 \times 0,011313 \times 100}{1,482} = 25,30$$

4° *Saggio.* — Solfato di rame gr. 1,20.

Azoto cc. 32,1 alla temperatura di 23° ed alla pressione a 0° di 718,5 mm.

Azoto a 0° e 760 cc. 27,06, per cui

$$\frac{27,06 \times 0,011313 \times 100}{1,20} = 25,50$$

5° *Saggio.* — Solfato di rame gr. 1,25.

Azoto sviluppato cc. 33,2 alla temperatura di 23° ed alla pressione di 716 mm.

Azoto a 0° e 760 cc. 27,89, per cui

$$\frac{27,89 \times 0,011313 \times 100}{1,25} = 25,24$$

Riassumendo i cinque saggi hanno dato le cifre seguenti :

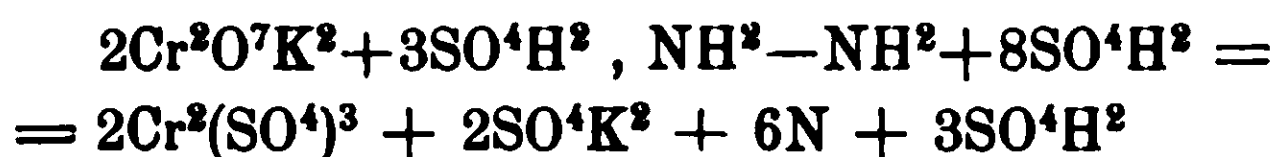
	trovato %					calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	$SO^4Cu, 5H^2O$
Cu	25,27	25,09	25,30	25,50	25,24	25,39

[1] La più bassa pressione che si osserva in parecchi saggi in confronto di altri è dovuta che alcune esperienze furono fatte in Perugia a circa 500 in sul livello del mare, mentre altre si fecero in Pavia.

Determinazione del bicromato di potassio.

Il solfato d'idrazina riscaldato con il bicromato in soluzione neutra non viene decomposto che in quantità insignificante; mentre in soluzione acida viene decomposto rapidamente dando luogo alla formazione di un sale di cromo come avviene per tutte le ossidazioni compiute con il miscuglio cromico.

Siccome il bicromato di potassio in soluzione acida dispone per ogni molecola di tre atomi di ossigeno attivo, così avremo che due molecole di bicromato ossideranno tre molecole di solfato d'idrazina e faranno sviluppare sei atomi di azoto

$$2Cr^2O^7K^2 + 3SO^4H^2\,,\ NH^2-NH^2 + 8SO^4H^2 =$$
$$= 2Cr^2(SO^4)^3 + 2SO^4K^2 + 6N + 3SO^4H^2$$

per cui si avrà che un cc. di azoto a 0^0 e 760 equivarrà a grammi 0,0087577 di bicromato di potassio, ovvero a gr. 0,0059576 di anidride cromica.

1° *Saggio.* — Gr. 0,1473 di bicromato di potassio puro e secco vennero introdotti noi palloncino e disciolti in un poco di acqua distillata.

Si portò all'ebollizione per scacciare l'aria e quindi si introdussero per aspirazione circa 15 cc. della soluzione di solfato d'idrazina acidificati con circa 10 cc. di acido solforico puro (esente da prodotti nitrosi) ed allungato con un egual volume di acqua distillata priva di aria. Si lavò, come al solito, il recipiente con 10 cc. di acqua distillata e bollita che venne pure introdotta nell' apparecchio.

La reazione è rapidissima; si porta di nuovo all' ebollizione, si raccoglie il gas nella campanella che è riempita di acqua, o si continua a far bollire sino a che non si raccoglie più azoto.

Si misurò dopo qualche tempo il gas con le dovute precauzioni e si trovò che l' azoto sviluppato era di cc. 18 alla pressione di 755 mm. ed alla temperatura di 12^0.

Il volume dell'azoto a 0^0 e 760 è di co. 16,8, per cui

$$\frac{16,8 \times ,00059576 \times 100}{0,1473} = 67,94$$

cifra che rappresenta la quantità di anidride cromica contenuta in 100 parti del bicromato analizzato.

2° *Saggio.* — Bicromato di potassio gr. 0,2165.

L'esperienza fu eseguita nelle stesse condizioni della precedente.

Azoto sviluppato alla temperatura di 24° ed alla pressione di 716,2 mm., cc. 29,4.

Il volume ridotto a 0° e 760 è di cc. 24,67.

Per cui:

$$\frac{24,67 \times 0,0059576 \times 100}{0,2165} = 67,89$$

3° *Saggio.* — Bicromato gr. 0,233.

Azoto sviluppato cc. 31,7 alla temperatura di 23° ed alla pressione di 712,8 mm.

Volume ridotto a 0° e 760 cc. 26,61.

$$\frac{26,61 \times 0,0059576 \times 100}{0,233} = 68,03$$

4° *Saggio.* — Bicromato gr. 0,221.

Azoto sviluppato cc. 27,2 alla temperatura di 15° ed alla pressione di 756 mm.

Volume ridotto a 0° e 760 cc. 25,21.

$$\frac{25,21 \times 0,0059576 \times 100}{0,221} = 67,95$$

Riassumendo avremo che i quattro saggi hanno dato:

	trovato °/₀				calcolato per Cr^2O^3
	I.	II.	III.	IV.	
CrO^3	67,94	67,89	68,03	67,95	68,02

Determinazione del biossido di manganese.

Il biossido di manganese è attaccato energicamente dal solfato d'idrazina tanto in soluzione neutra che in soluzione acida; in soluzione alcalina la reazione è molto lenta e giammai completa.

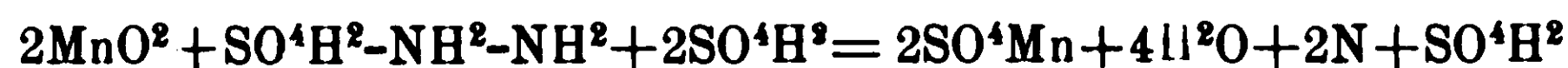
Ho fatto delle esperienze tanto impiegando soluzioni acide quanto soluzioni neutre.

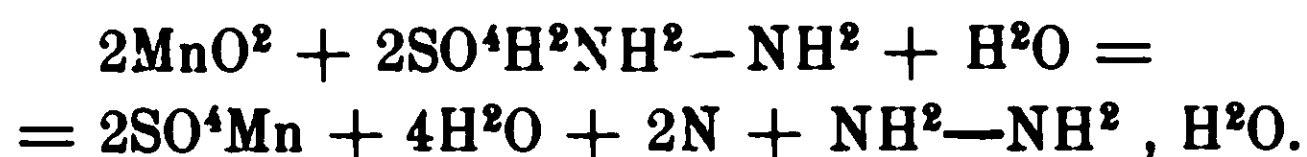
Il biossido di manganese può contenere, fra le altre impurità, dell'ossido ferrico e dell'ossido magnetico; era necessario adunque evitare l'azione dell'ossido ferrico che potrebbe decomporre il solfato d'idrazina.

Io ho notato che mentre l'ossido ferrico anidro agisce leggermente sulle soluzioni acide di solfato d'idrazina non ha azione sulle soluzioni neutre; mentre che l'ossido idrato vi agisce leggermente. A freddo però, mentre il biossido di manganese in soluzione acida è attaccato vivamente l'ossido di ferro anche idrato non esercita veruna azione.

Ho fatto dei saggi sopra un biossido di manganese commerciale, provocando nel solito apparecchio la decomposizione in un mezzo acido; in soluzione neutra ed in soluzione acida a freddo servendomi per quest'ultimo saggio dell'azotometro Knop [1].

La reazione del biossido di manganese in soluzione acida può essere espressa dalla seguente equazione:

$$2MnO^2 + SO^4H^2\text{-}NH^2\text{-}NH^2 + 2SO^4H^2 = 2SO^4Mn + 4H^2O + 2N + SO^4H^2$$

mentre che in soluzione neutra si ha:

$$2MnO^2 + 2SO^4H^2NH^2 - NH^2 + H^2O =$$
$$= 2SO^4Mn + 4H^2O + 2N + NH^2 - NH^2 , H^2O.$$

E che realmente la seconda reazione debba interpretarsi in tal guisa è provato dal fatto che mentre le soluzioni di solfato d'idrazina danno con il tornasole una reazione acida ne danno una fortemente alcalina dopo che su esse si è fatto agire del biossido di manganese puro (privo di carbonato di calcio).

L'alcalinità della soluzione dimostra che realmente vi esiste dell'idrato d'idrazina.

La stessa alcalinità fu riscontrata con biossido di manganese preparato per mezzo dell'azione del clorato di potassio ed acido nitrico sul solfato di manganese.

[1] Fresenius, "Traité d'analyse" 1891, pag. 447.

Che si operi in soluzione acida, o neutra, il rapporto fra l'azoto sviluppato ed il biossido è sempre di un atomo di azoto per una molecola di biossido e perciò un cc. di azoto a 0° e 760 equivale a gr. 0,0077861 di MnO^2.

Le esperienze furono eseguite su di un biossido proveniente dalla casa Bender e Hobein ed inviato come avente un titolo di 80,5 %.

Da parecchi saggi, con il metodo Fresenius, eseguiti da me e da qualche studente di chimica del nostro laboratorio risultò una media che conduceva alla cifra suddetta.

Non conteneva carbonati e solamente piccole quantità di ossido ferrico.

Esperienze in soluzione acida.

1° *Saggio.* — Gr. 0,2225 di biossido furono introdotti nel pallone e vi si aggiunse un po' di acqua distillata.

Si scacciò con l'ebollizione l'aria e quindi si introdussero circa 20 cc. di solfato d'idrazina acidificato con 10 cc. di acido solforico diluito di un egual volume di acqua e si procedè come negli altri esperimenti. Il biossido era distrutto rapidamente e l'azoto raccolto fu agitato con soda, introducendone un pezzetto nella campanella, onde assorbire l'anidride carbonica nel caso che il biossido avesse contenuto del carbonato. L'azoto letto con le solite cautele aveva un volume di cc. 27 alla temperatura di 22° ed alla pressione di 751,7 mm.

Ridotto a 0° e 760 si aveva un volume di cc. 24.

$$\frac{24 \times 0,0077861 \times 100}{0,2225} = 83,50$$

2° *Saggio.* — Biossido gr. 0,378.

N 45,8, *t* 24°, P 753.

Volume a 0° e 760 = cc. 40,4.

$$\frac{40,4 \times 0,0077861 \times 100}{0,378} = 83,21$$

3° *Saggio.* — Biossido gr. 0,25.

Azoto cc. 30,5 alla temperatura di 22° ed alla pressione di 718.

Volume ridotto a 0° e 760 cc. 26,8.

$$\frac{26,8 \times 0,0077861 \times 100}{0,25} = 83,4$$

Risulta dalle tre esperienze trascritte che quantunque le cifre sieno abbastanza concordanti fra loro pure vi è un eccesso di biossido trovato, dovuto indubbiamente all'azione dell'ossido ferrico.

Esperienze con soluzione non acidificata.

I saggi seguenti forono condotti come gli altri eccetto che si impiegò la soluzione di solfato d' idrazina non mescolata all'acido solforico.

1° *Saggio.* — Biossido gr. 0,4042.
N. cc. 47,4 alla *t* di 24° ed alla P di 753.
Volume ridotto a 0° e 760 cc. 41,8.

$$\frac{41,8 \times 0,0077861 \times 100}{0,4042} = 80,46$$

2° *Saggio.* — Biossido gr. 0,25.
N cc. 30,4, *t* 21°,5, P 721.
Volume ridotto a 0° e 760 cc. 25,9.

$$\frac{25,9 \times 0,0077861 \times 100}{0,25} = 80,66$$

3° *Saggio.* — Biossido gr. 0,25.
N ce. 30,4 alla *t* di 22°,5 ed alla P di 720,7.
Volume ridotto a 0° e 760 cc. 25,87.

$$\frac{25,87 \times 0,0077861 \times 100}{0,25} = 80,57$$

4° *Saggio.* — Biossido gr. 0,3323.
N cc. 40,1 alla *t* di 20° ed alla P di 717.
Volume ridotto a 0° e 760 cc. 34,38.

$$\frac{34,38 \times 0,0077861 \times 100}{0,3323} = 80,55$$

Le cifre dttenute oltre all' essere concordanti fra di loro corrispondono abbastanza bene al titolo del biossido esaminato; infatti riassumendo si è ottenuto :

80,46 80,66 80,57 80,55

invece di 80,50 per cento.

Esperienze con soluzione acida operando a freddo.

Ho di già indicato come il solfato d'idrazina in soluzione acida non attacchi a freddo l'ossido idrato ferrico e che perciò forse questo metodo sarà da preferirsi a quello sopra citato; l'apparecchio impiegato fu l'azotometro Knopp; come acido, l'acido acetico.

1° *Saggio.* — Biossido gr. 0,294.

N cc. 35 alla *t* di 18° ed alla pressione di 720 mm.

Volume ridotto a 0° e 760 cc. 30,43.

$$\frac{30{,}43 \times 0{,}0077861 \times 100}{0{,}294} = 80{,}58$$

2° *Saggio.* — Biossido gr. 0,1683.

N cc. 20 alla temperatura di 18° ed alla pressione di 720.

Volume ridotto a 0° e 760 cc. 17,39.

$$\frac{17{,}39 \times 0{,}0077861 \times 100}{0{,}1683} = 80{,}45$$

3° *Saggio.* - Questa esperienza fu compiuta avendo aggiunto a gr. 0,248 di biossido una quantità quasi uguale di idrato ferrico ottenuto per precipitazione.

L'azoto ottenuto fu di cc. 30,1 alla temperatura di 22° ed alla pressione di 719 mm.

Volume a 0° e 760 cc. 25,62.

$$\frac{25{,}62 \times 0{,}0077861 \times 100}{0{,}248} = 80{,}43$$

Le cifre ottenute concordano con quelle precedenti e con il titolo del biossido.

I due metodi perciò hanno dato risultati identici.

Dal ristretto numero di esperienze però non si può ancora stabilire se si possa indifferentemente impiegare o l'uno o l'altro.

Sarà necessario provare con diversi campioni di biossido maggiormente ricchi in ferro per stabilire se i due metodi si equivalgono.

È certo che a priori si può stabilire che il metodo a freddo è quello che deve dare risultati migliori poichè dall'esperienza è stata indubbiamente accertato che l'idrato ferrico non è attaccato, mentre a caldo è leggermente ánche in soluzione neutra.

È vero che risulterebbe dai saggi istituiti sul biossido che l'ossido ferrico ivi contenuto non sarebbe ridotto; però qualunque conclusione sarebbe prematura.

Il metodo a freddo, d'altra parte avrebbe l'inconveniente di dover impiegare un apparecchio speciale.

Da pochi dati in via preliminare da me esposti mi sembra poter asserire che il metodo che io propongo possa venire vantaggiosamente impiegato in vista della sua rapidità ed esattezza.

Potrà sostituire forse anche il metodo di Fresenius nella determinazione commerciale dei biossidi di manganese; metodo che, come asserisce lo stesso Fresenius per uno stesso campione, può dare una discordanza di 0,2 a 0,3 per cento anche se le prove sono fatte da un abile esperimentatore.

Ma su questo argomento ritornerò più diffusamente quando avrò completato le mie ricerche.

Frattanto posso annunciare che da esperienze preliminari da me istituite risulta che con questo metodo si potrà dosare il biossido di piombo, il minio, i composti di argento, di mercurio ed altri.

Continuerò per conseguenza queste mie ricerche anche sotto il punto di vista della applicazione all'analisi delle leghe.

Pavia. Laratorio di Chimica generale della R. Università. Agosto 1896.

INDICE DEGLI AUTORI.

La lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXVI.

A

B

C

D

E

F

G

L

M

V

Z

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicate colle lettere *a* e *b*.

A

B

C

D

E

F

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T

V

Z